N° d'ordre : 60

# THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir le
TITRE d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

**Jacques SIBEUD**
Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

## Transformation des arylméthyl-2 cyclohexanones en hydrocarbures à noyaux complexes

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 27 Mai 1952
devant la Commission d'examen

MM. R. PARIS — Président
J. COLONGE, C. MENTZER — Membres du Jury

1952

Box.

N° d'ordre: 60

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Jacques SIBEUD

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

———:———

Première Thèse

TRANSFORMATION DES ARYLMETHYL-2 CYCLOHEXANONES
EN HYDROCARBURES A NOYAUX COMPLEXES.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 27 MAI 1952 devant la Commission d'examen :

M.M: R. PÂRIS Président du Jury

J. COLONGE )
) Membres du Jury
C. MENTZER )

========= : =========

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

## Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

## Professeurs Honoraires

M.M. VESSIOT, DULAC, VANEY, MEUNIER, SIRE, FROMAGEOT, LOCQUIN, DE LARAMBERGUE

## Doyen

M. DOUIN

## Assesseur

M. EYRAUD , Calcul différentiel et intégral .

## Professeurs

| | | |
|---|---|---|
| M.M. | LONGCHAMBON, | Minéralogie |
| | DOUIN , | Botanique |
| | DEJARDIN, | Physique |
| | SOLLAUD , | Zoologie |
| | THIBAUD , | Physique expérimentale |
| | EYRAUD , | Calcul différentiel et intégral |
| | THORAL , | Géologie |
| | DOEUVRE , | Chimie organique |
| | CORDIER , | Physiologie |
| | PRETTRE , | Chimie industrielle |
| | KUHNER , | Botanique |
| | COURTY , | Chimie-Physique |
| | MALECOT , | Mécanique rationnelle |
| | PARIS , | Chimie minérale |
| | AUMERAS , | Chimie |
| | BERNARD , | Physique |
| | VIRET , | Géologie |
| | COLONGE , | Chimie |

## Maître de Conférences Honoraire

M. MOURIER des GAYETS

## Maîtres de Conférences et chargés de Cours

| | | |
|---|---|---|
| M.M. | MEUNIER P., | Chimie Biologique |
| | GILLES , | Botanique |
| | JANIN , | Physique |
| | NIGON , | Zoologie |
| | MOUSSA , | Physique |
| Mme | CHAIX , | Chimie Biologique |
| M.M. | MENTZER , | Chimie Biologique |
| | WAUTIER , | Zoologie |
| | BRACONNIER, | Mathématiques |
| | CUEILLERON, | Chimie |

## Chargés de Cours complémentaires

| | | |
|---|---|---|
| M.M. | DUFAY, | Astronomie & Phys. Sup. |
| | PIERRON , | Chimie |
| | GARRIGUES, | Botanique |
| Mme | FIASSON , | Zoologie |
| | GAUTHIER,H., | Géologie |
| | MESNARD , | Physique |
| | PENNANEAC'H, | Mathématiques |
| M.M. | GAUTHIER,J., | Chimie |
| | STRIFFLING, | Météorologie |
| | PELLETIER , | Géologie |
| | MAZENOT , | Géologie |
| | MURET , | Botanique |
| | FIASSON , | Zoologie |
| | TRANCHAT , | Physique |

## Secrétaire

M. ROUX

A Monsieur J. COLONGE

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur-adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon

Hommage de profond respect et de vive gratitude

A LA MEMOIRE DE MON PERE

# AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1949 à 1952 au laboratoire de chimie organique de l'Institut de Chimie de Lyon.

Nous ne pourrions l'aborder sans témoigner à notre Maître, Monsieur le Professeur J.COLONGE, notre respectueuse reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il a guidé nos recherches.

Qu'il nous soit permis également de remercier Monsieur le Professeur PARIS d'avoir bien voulu présider notre Jury.

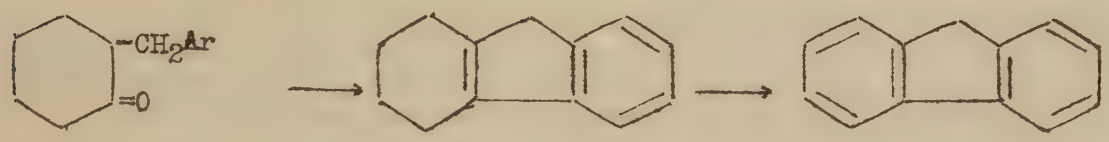
Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et particulièrement à Monsieur le Professeur PAUL, pour l'appui matériel qui a permis la réalisation de ce travail.

Nous ne saurions oublier d'exprimer toute notre gratitude à M.M. les Professeurs de l'Ecole de Chimie pour leurs précieux avis ainsi qu'à tous nos camarades de laboratoire qui nous ont si souvent rendu service.

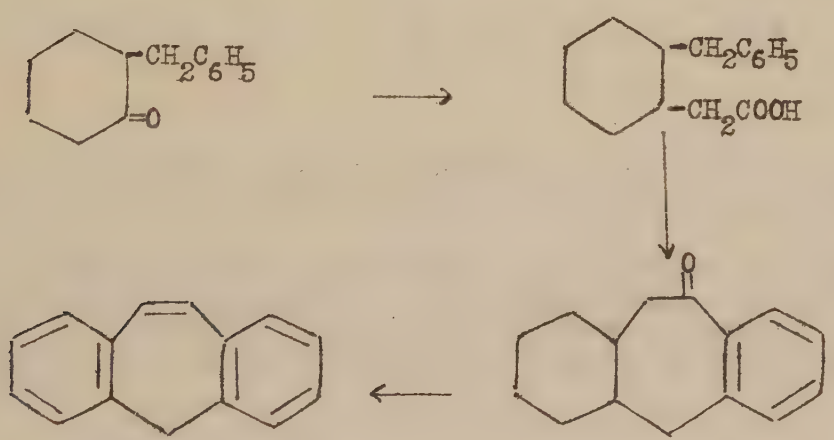
# I N T R O D U C T I O N

Les arylméthyl-2 cyclohexanones, de par les propriétés de leur groupement fonctionnel , nous ont permis d'établir une nouvelle méthode de synthèse d'hydrocarbures fluoréniques et de préparer un composé vinylogue du fluorène : le dibenzo-2.3-6.7 subérène.

Par cyclodéshydratation des arylméthyl-2 cyclohexanones, nous avons pu obtenir des hydrocarbures tétrahydrofluoréniques à partir desquels nous sommes passés aux carbures fluoréniques.




Il nous a été possible également de fixer une chaine $CH_2COOH$ sur l'atome de carbone fonctionnel de la benzyl-2 cyclohexanone et de parvenir au dibenzo-2.3-6.7 subérène comme le montre le schéma suivant:




Notre travail comprendra quatre chapitres:

CHAPITRE I - Préparation des arylméthyl-2 cyclohexanones
CHAPITRE II - Cyclodéshydratation des arylméthyl-2 cyclohexanones
CHAPITRE III - Déshydrogénation des carbures tétrahydrofluoréniques
CHAPITRE IV - Synthèse du dibenzo-2.3-6.7 subérène.

# C H A P I T R E  I

## PREPARATION DES ARYLMETHYL-2 CYCLOHEXANONES

### BIBLIOGRAPHIE

La préparation des arylméthyl-2 cyclohexanones n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude d'ensemble. Seule la benzyl-2 cyclohexanone premier terme de cette série de cétones, a déjà été synthétisée. Les méthodes qui ont permis d'obtenir cette benzyl-2 cyclohexanone sont au nombre de QUATRE :

a) Le premier procédé consiste à hydrogéner catalytiquement sur platine colloïdal la benzylidène-2 cyclohexanone.

C'est de cette manière qu'AUWERS et TREPPMAN (1) puis POGGI (2) ont préparé la benzyl-2 cyclohexanone. Le rendement est presque théorique.

La benzylidène-2 cyclohexanone est elle-même obtenue par condensation de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone. WALLACH (3), le premier, fit réagir le benzaldéhyde sur la cyclohexanone en présence d'éthylate de sodium. Il n'obtint qu'un rendement assez pauvre en benzylidène-2 cyclohexanone.

VORLANDER et KUNTZ (4) traitèrent un mélange de benzaldéhyde et de cyclohexanone par une solution sodique très diluée. Ces auteurs utilisèrent, en effet, pour 15 grs de benzaldéhyde et 30 grs de cyclohexanone, 2, 6 l d'une solution de soude à 3,6 g/l. Cette réaction, effectuée à la température ambiante, dure plusieurs jours. Elle permet d'obtenir la benzylidène-2

cyclohexanone avec un rendement de 70% .

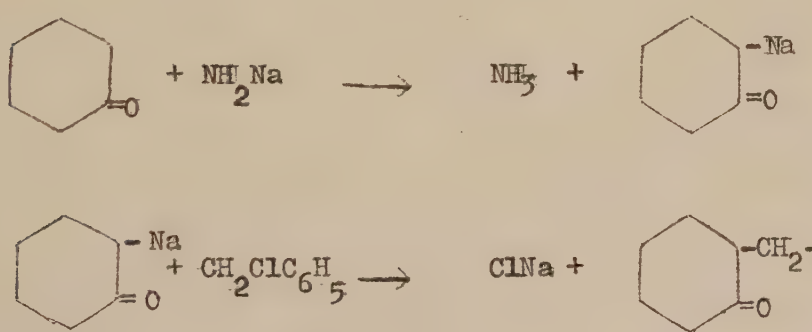
Il faut noter, toutefois, que les résultats signalés par VORLANDER et KUNTZ ont été contestés par POGGI (5). Ce dernier auteur a obtenu la benzylidène-2 cyclohexanone en chauffant à reflux durant 1h30' un mélange d'une partie de benzaldéhyde, d'une partie de cyclohexanone et de 10 parties d'une solution aqueuse de potasse à 4% . Par ce procédé le rendement en benzylidène-2 cyclohexanone s'élève à 52%.

POGGI (6 et 7) a obtenu de la même manière la (méthoxy-4'benzylidène) -2 cyclohexanone et la (méthyl-4' benzylidène)-2 cyclohexanone en condensant successivement la cyclohexanone avec l'anisaldéhyde puis, l'aldéhyde paratoluique .

Un brevet américain de la SHELL DEVELOPMENT Cº (8) revendique la préparation de la benzylidène-2 cyclohexanone à partir du benzaldéhyde et de la cyclohexanone.

Tout récemment VAVON et CONIA(9) ont indiqué qu'on pouvait obtenir la benzylidène-2 cyclohexanone par condensation de la cyclohexanone et du benzaldéhyde en présence de tertio-amylate de sodium.

b) TIFFENEAU et PORCHER (10) puis CORNUBERT (11) ont préparé la benzyl-2 cyclohexanone par un procédé tout différent. Ils firent agir le bromure ou le chlorure de benzyle sur le dérivé sodé de la cyclohexanone, obtenu en traitant cette cétone en solution éthérée ou benzénique par l'amidure de sodium. C'est une application de la méthode d'alcoylation des cétones de HALLER.



CORNUBERT(11) indique que de cette façon, on obtient la benzy-2 cyclohexanone avec un rendement de 28% . Toutefois , d'après cet auteur, il se formerait un peu de cyclohexylidène cyclohexanone par duplication de la cyclohexanone. Cette cétone se séparerait difficilement de la benzylcyclohexanone par simple distillation.

c) L'oxydation du benzyl-2 cyclohexanol par l'acide chromique en milieu acétique a permis à COOK (12) et BERGMANN (13) de préparer la benzyl-2 cyclohexanone avec un excellent rendement. Le benzyl-2 cyclohexanol était obtenu par action du magnésien du chlorure de benzyle sur l'époxy-cyclohexane.

d) Nous terminerons en indiquant que d'après COOK,(I2) la distillation de l'acide benzylpimélique conduit à la benzyl-2 cyclohexanone avec un rendement de 44% . L'acide benzylpimélique est préparé par saponification et coupure du benzyl-2 cyclohexanone carboxylate d'éthyle.

---

## PRINCIPES DE LA PREPARATION DES ARYLMETHYL-2 CYCLOHEXANONES

L'exposé bibliographique précédent nous montre qu'il est possible d'obtenir très simplement la benzyl-2 cyclohexanone à partir de la cyclohexanone. Cette benzylation de la cyclohexanone a été effectuée de deux façons différentes .

I- Méthode indirecte, consistant à préparer la benzylidène-2 cyclohexanone par condensation du benzaldéhyde et de la cyclohexanone puis à l'hydrogéner catalytiquement en cétone saturée.

2- Méthode directe, application du procédé général d'alcoylation des cétones de HALLER.

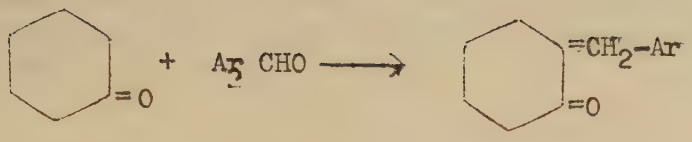
### Iº - METHODE INDIRECTE

D'après les travaux de POGGI (2 et 6) et de CORNUBERT (11), il apparaissait que la benzylation indirecte de la cyclohexanone permettait de préparer la benzyl-2 cyclohexanone avec un rendement supérieur à celui fourni par la méthode directe.

Toutefois , l'extension de ce procédé à la synthèse de méthyl-et (diméthylbenzyl)-2 cyclohexanones se heurtait à une sérieuse difficulté. Il aurait fallu tout d'abord préparer des méthyl-et (diméthylbenzylidène)-2 cyclohexanones susceptibles par la suite d'être hydrogénées en cétones saturées . Or, pour obtenir ces arylméthylidène-2 cyclohexanones, on aurait dû condenser la cyclohexanone avec des aldéhydes méthyl-et diméthylbenzoïques. Ces composés, à l'exception de l'aldéhyde paratoluique, sont peu courants. Leur préparation est longue et souvent laborieuse.

Aussi nous sommes-nous contentés de n'utiliser cette méthode que pour obtenir la benzyl-2 cyclohexanone, la (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone et la (méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone.

Les trois arylméthylidènes-2 cyclohexanones intermédiaires ont été préparées par le procédé de POGGI. Nous avons condensé successivement la cyclohexanone avec les aldéhydes benzoïques paratoluique et anisique en présence de potasse aqueuse à 4% .



Ar = $-C_6H_5$

" = p-$CH_3$-$C_6H_4$-

" = p-$CH_3O$-$C_6H_4$-

Cette méthode a été choisie de préférence à celle de VORLANDER (4) ou de VAVON (9) car elle est plus simple et plus rapide.

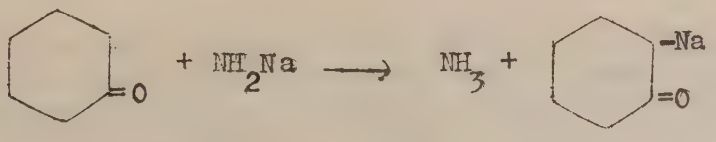
Nous avons hydrogéné catalytiquement sur nickel RANEY les trois cétones éthyléniques intermédiaires . Nous indiquons ci-dessous les rendements avec lesquels nous sommes parvenus aux trois (arylméthyl)-2 cyclohexanones préparées par le procédé que nous venons de décrire.

| | |
|---|---|
| benzyl-2 cyclohexanone | 52 % |
| (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone | 41 % |
| (méthoxy-4' benzyl)-2 cyclchexanone | 45 % |

2º- METHODE DIRECTE

a) Généralités

On sait que si l'on traite une solution éthérée de cyclohexanone par l'amidure de sodium, il se forme un dérivé sodé que nous formulerons de la façon suivante :



L'action sur ce composé sodé du chlorure de benzyle ou de l'un de

ses homologues mono ou diméthylés, nous a permis de préparer les (arylméthyl)-2 cyclohexanones qui figurent dans le tableau ci-dessous.
Nous indiquons aussi pour chaque cétone , le rendement avec lequel nous l'avons obtenue.

Ar = $C_6H_5$-

" = o-$CH_3$-$C_6H_4$-

" = p-$CH_3$-$C_6H_4$-

" = m-$CH_3$-$C_6H_4$-

" = $(CH_3)_2$-2,3-$C_6H_3$-

" = $(CH_3)_2$-2,4-$C_6H_3$-

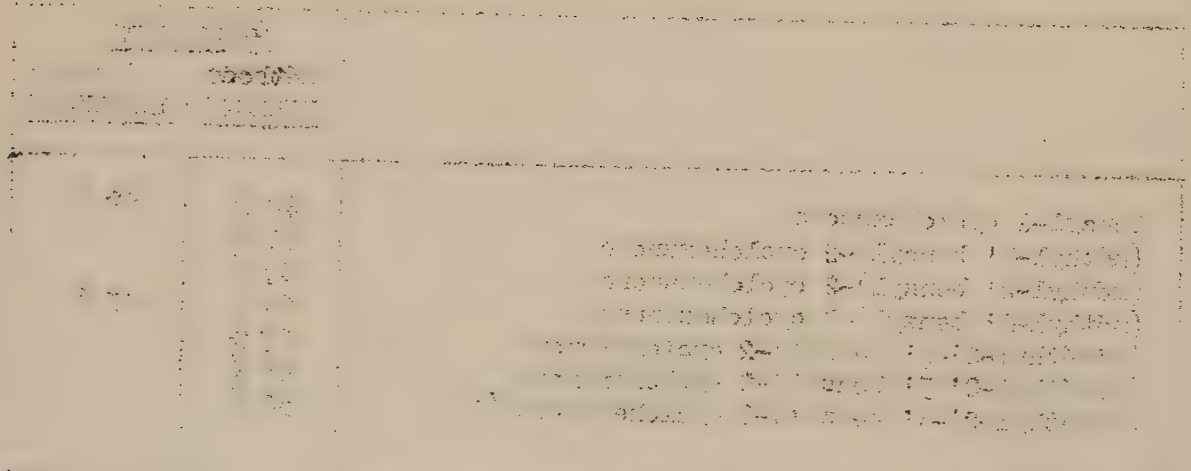
" = $(CH_3)_2$-2,5-$C_6H_3$-

| | RENDEMENTS | |
|---|---|---|
| | Méthode DIRECTE | Méthode INDIRECTE |
| Benzyl-2 cyclohexanone | 40 % | 52 % |
| (méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone | 50 % | |
| (méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone | 67 % | |
| (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone | 66 % | 4I % |
| (diméthyl-2'-4' benzyl)-2 cyclohexanone | 67 % | |
| (diméthyl-2'-5' benzyl)-2 cyclohexanone | 68 % | |
| (diméthyl-2'-3' benzyl)-2 cyclohexanone (1) | 50 % | |

Bien que nous ayons déjà synthétisé la benzyl-2 cyclohexanone et la (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone par le premier procédé décrit, il nous a paru intéressant de les préparer à nouveau par le second. Nous avons pu ainsi comparer les avantages respectifs de ces deux méthodes.

Nous avons observé que le rendement de l'alcoylation de la cyclo-

(1) La préparation de cette cétone n'a pas été effectuée dans les mêmes conditions que les autres. Nous n'en tiendrons pas son cas dans la discussion qui va suivre.



hexanone par la méthode directe est nettement amélioré si l'on utilise à la place du chlorure de benzyle, un de ses homologues portant un ou deux groupements méthyles substituants sur le noyau aromatique. Nous avons vérifié que le rendement de cette alcoylation directe, dans le cas de la (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone, devient supérieur à celui que l'on obtient par la méthode indirecte. L'emploi de la méthode indirecte n'est donc avantageux que pour préparer la benzyl-2 cyclohexanone. Remarquons aussi que la position du substituant sur le cycle aromatique des chlorométhyl-alcoyl-benzènes n'est pas sans importance. Un radical méthyle situé en méta du groupement chlorométhylé exerce sur le rendement de l'alcoylation de la cyclohexanone une influence moins favorable que ceux situés en ortho ou para.

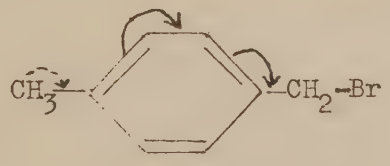
$$H < m\text{-}CH_3 < 0 \text{ ou } p\text{-}CH_3 = (CH_3)_2 2\text{-}4,\ (CH_3)_2 2\text{-}5 ,$$

b) Théorie de l'influence des substituants

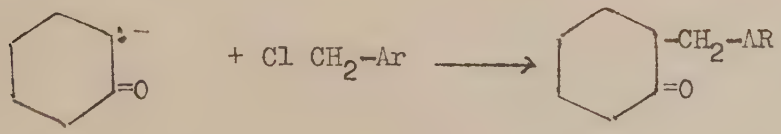
BAKER et NATHAN (14) ont étudié les effets polaires des substituants portés par le noyau aromatique des bromométhyl-alcoyl-benzènes. Il découle de leurs observations que l'influence des groupements alcoyles substituants dépend de leur capacité de répulsion des électrons, faculté qui accroit la facilité avec laquelle le brome peut former un anion. La grandeur relative de cet effet croit dans l'ordre suivant :

$$H < m\text{-}CH_3 < p\text{-}CH_3 < (CH_3)_2\ 2\text{-}4$$

L'action de ces groupements alcoyles serait due à un phénomène d'hyperconjugaison




Dans le cas qui nous intéresse, on sait qu'à la suite de l'action de l'amidure de sodium, il se forme intermédiairement un carbanion du type indiqué ci-dessous :




Il est correct de penser que l'attaque de ce carbanion sera facilitée si l'atome de chlore du composé antagoniste peut aisément former un anion.

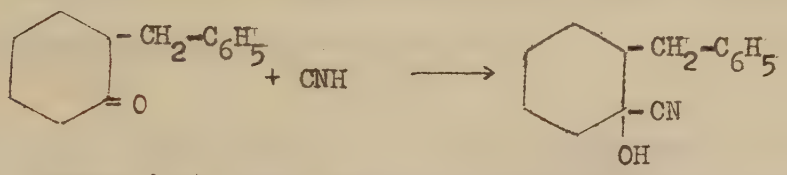
Par ailleurs, nos observations sur le classement de l'influence

des substituants sont en accord avec les résultats de BACKER et NATHAN.

3º- PRODUITSDE LA REACTION

Les (arylméthyl)-2 cyclohexanones que nous avons préparées sont soit des liquides huileux incolores, soit des solides cristallisés blancs. Toutes ces cétones donnent très aisément des semicarbazones.

Nous avons constaté en outre, que la cyanhydrine, dérivant de la benzyl-cyclohexanone par action de l'acide cyanhydrique, ne peut être hydrolysée en acide benzyl-2 hydroxy-1 cyclohexyl-carboxylique-1.



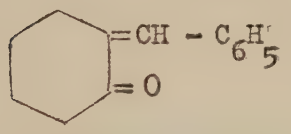

AUWERS (15) avait d'ailleurs observé que la cyanhydrine obtenue à partir de la méthyl-2 cyclohexanone ne pouvait être hydrolysée en acide méthyl-2 hydroxy-1 cyclohexyl-carboxylique-1.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## Ière Méthode de synthèse des (arylméthyl)-2 cyclohexanones

### a) Préparation des (arylméthylidène)-2 cyclohexanones

#### Benzylidène-2 cyclohexanone :



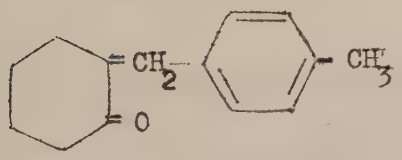
| | |
|---|---|
| cyclohexanone | 30 g |
| benzaldéhyde | 30 g |
| Potasse caustique | 12 g |
| Eau | 290 cm3 |

On place les réactifs dans un ballon de 500 cm3 muni d'un réfrigérant ascendant . On chauffe à reflux durant 1h30 et laisse ensuite refroidir. On ajoute 60 cm3 de benzène. La couche organique est décantée. On extrait les eaux-mères par 60 cm3 de benzène. Les solutions benzèniques sont réunies, lavées avec une solution d'HCl à 5%, puis de bicarbonate de sodium à 10 % enfin à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Le benzène est chassé par distillation; le résidu est rectifié sous pression réduite. Nous avons obtenu ainsi 30 g de benzylidène-2 cyclohexanone.

$E_{14}$ = I80º-I83º F= 54º (1)

Rendement: 57 %

#### (Méthyl-4' benzylidène)-2 cyclohexanone :



| | |
|---|---|
| cyclohexanone | I66 g |
| Aldéhyde paratoluique | 200 g |
| Potasse caustique | 80 g |
| Eau | 2 l |

(1) Sauf indication contraire, toutes les températures de fusion ont été prises au bain de mercure et ne sont pas corrigées.

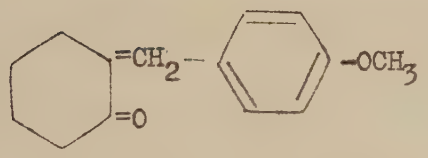
Le mode opératoire est le même que celui décrit pour la benzylidène cyclohexanone . Signalons toutefois que les réactifs ont été chauffés à reflux pendant 4h30' au lieu de 1h30'.

Nous avons pu recueillir 149 g de (méthyl-4'benzylidène)-2 cyclohexanone.

$E_3$ = I42º-8º F = 60º

Rendement: 44,5 %

(Méthoxy-4' benzylidène)-2 cyclohexanone :



| | |
|---|---|
| Anisaldéhyde | 36,5 g |
| Cyclohexanone | 27 g |
| Potasse caustique | 10 g |
| Eau | 250 cm3 |

Le procédé employé est le même que celui qui nous a servi à préparer la benzylidène-2 cyclohexanone.

Nous obtenons ainsi 29 g de (méthoxy-4'benzylidène)-2 cyclohexanone.

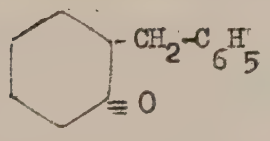
$E_3$ = I76º-9º F = 7Iº

Rendement 50 %

b) Hydrogénation des (arlyméthylidène)-2 cyclohexanones

L'arylméthylidène -2 cyclohexanone est placée en solution alcoolique puis hydrogénée en présence de nickel Raney. Une fois la quantité théorique d'hydrogène absorbée, on filtre le liquide réactionnel pour éliminer le nickel. On chasse l'alcool par distillation. Le résidu est rectifié sous pression réduite.

Benzyl-2 cyclohexanone



| | |
|---|---|
| Benzylidène-cyclohexanone | 45 g |
| Hydrogène à 0º, p= 760mm | 5,4 l |
| Alcool 95º GL | 200 cm3 |
| Nickel Raney | 5 g |

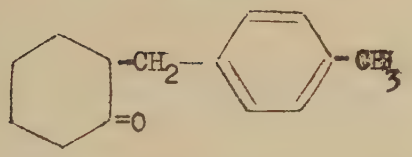
Nous avons obtenu 4I g de benzyl-2 cyclohexanone .

$E_{I3}$ = I59º-I62º5

Rendement 92 %

Semicarbazone : F= I66º  La littérature indique F= I66º (Tiffeneau(10) )

(Méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone



| | |
|---|---|
| (Méthyl4' benzylidène)-2 cyclohexanone | I45 g |
| Hydrogène à 0º p= 760 mm | I6,3 l |
| Alcool 95º GL | 400 cm3 |
| Nickel Raney | 10 g |

Nous avons obtenu I32 g de (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone.

$E_2$ = II9º-I22º

Rendement 92 %

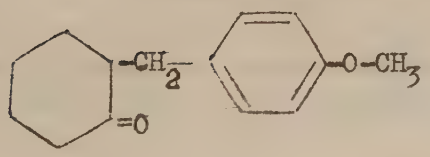
Cette cétone se présente comme un liquide incolore,huileux qui, à l'état pur, bout à II9º sous une pression de 2 mm.

$d^{20º}_{4º}$= I,020  $n^{20º}_{D}$= I,53I5

Elle donne une semicarbazone fondant à 2I5º5 (Bloc Maquenne).

$C_{I5}H_{2I}O N_3$ N%  trouvé: I6,26; calculé: I6,20 (1)

(Méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone :



| | |
|---|---|
| (Méthoxy-4' benzylidène)-2 cyclohexanone | 29 g |
| Hydrogène à 0º p= 760 mm | 3 l |
| Nickel Raney | 5 g |
| Alcool 95º GL | 250 cm3 |

Nous avons obtenu 26,2 g de 'méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone.

$E_5$ = I69º-I70º

Rendement 90 %

(1) Tous les dosages d'azote ont été effectués à l'aide de l'appareil de semi-microanalyse de REILHAD et WEINBRENNER.

Ce composé a l'aspect d'un liquide huileux, incolore.

$d_4^{22°} = 1,0729$ $\qquad$ $n_D^{22°} = 1,5384$

La semicarbazone de cette cétone fond à 213° (Bloc Maquenne).

$C_{15}H_{21}ON_3$ N% $\qquad$ trouvé = 15,26 $\qquad$ calculé= 15,26

## 2ème Méthode de synthèse des (arylméthyl)-2 cyclohexanones

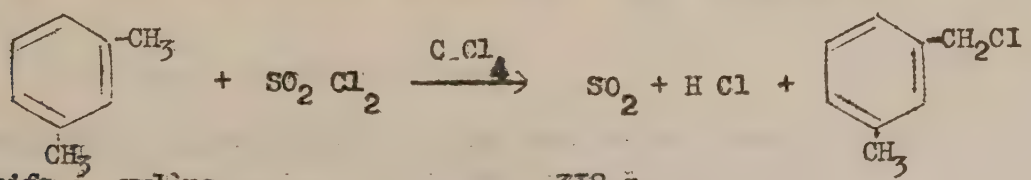
### I - Préparation des alcoyl-chlorométhyl-benzènes:

A l'exception du chlorure de benzyle, nous avons du préparer tous les alcoyl-chlorométhyl-benzènes, qui nous étaient nécessaires.

#### a) Préparation des méthyl-chlorométhyl-benzènes

La littérature indique que les trois méthyl-chlorométhyl-benzènes ont été préparés à plusieurs reprises par chloruration directe des xylènes correspondants. Toutefois, par ce procédé, on obtient un mélange de plusieurs composés chlorés d'où les méthyl-chlorométhyl-benzènes sont extraits assez laborieusement. C'est pourquoi, nous avons préféré étendre à la préparation du méthyl-1 chlorométhyl-2 benzène et à celle du méthyl-1 chlorométhyl-4 benzène, le procédé que KHARASCH (16) avait mis au point pour obtenir le méthyl-1 chlorométhyl-3 benzène, à partir du m-xylène.

Si l'on traite un xylène par le chlorure de sulfuryle en présence de tétrachlorure de carbone et de peroxyde de benzoyle, il y a substitution par un atome de chlore à l'un des atomes d'hydrogène d'un des radicaux méthyles portés par le noyau aromatique de cet hydrocarbure.




| Réactifs : | | |
|---|---|---|
| | xylène | 318 g |
| | tétrachlorure de carbone | 323 g |
| | chlorure de sulfuryle | 135 g |
| | peroxyde de benzoyle | 0,7 g |

Les réactifs sont placés dans un ballon à col rodé de I litre muni d'un réfrigérant prolongé d'un tube à dégagement pour les gaz. On porte doucement le mélange réactionnel à l'ébullition. On observe bientôt un dégagement abondant de $SO_2$ et HCl. On maintient à reflux jusqu'à ce qu'on cesse d'observer le départ de ces gaz; environ 45'. On sépare le xylène en excès par distillation sous pression réduite. Le résidu est ensuite rectifié également sous pression réduite.

Nous avons recueilli ainsi:

méthyl-1 chlorométhyl-2 benzène 103,5g $E_{18}$ = 90º-5º Rendement 73,5 %
méthyl-1 chlorométhyl-3 benzène 102 g $E_{30}$ = 102º-5º Rendement 72,5 %
méthyl-1 chlorométhyl-4 benzène 99,4g $E_{35}$ = 107º-12º Rendement 70,5 %

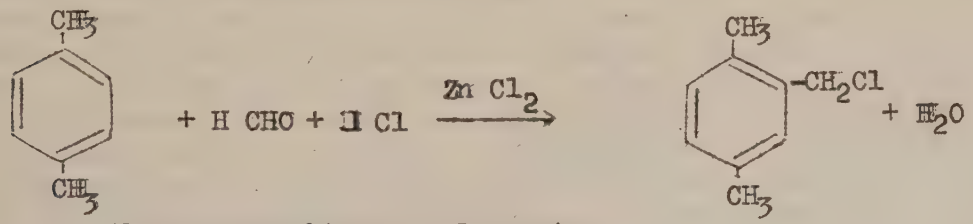
La littérature donne:

méthyl-1 chlorométhyl-2 benzène $E_{28}$ 98º-100º (LEE IRVIN SMITH 17 )
méthyl-1 chlorométhyl-3 benzène $E_{30}$ 101º-2º (KHARASCH 16)
méthyl-1 chlorométhyl-4 benzène $E_{20}$ 95º (DUPONT DE NEMOURS 18)

b) Préparation du diméthyl-1-3 chlorométhyl-4 benzène
et du diméthyl-1-4 chlorométhyl-2 benzène

Ces deux dérivés chlorés ont été préparés à plusieurs reprises par chlorométhylation des xylènes correspondants, soit par la méthode de BLANC (19), soit par celle de SOMMELET (20). Quant à nous, c'est le premier de ces procédés que nous avons utilisé, celui de BLANC.

On chauffe à 60º une suspension de trioxyméthylène et de chlorure de zinc dans le méta ou le paraxylène tout en maintenant un fort courant d'HCl et une vigoureuse agitation.




Nous avons obtenu de la sorte:

le diméthyl-1-3 chlorométhyl-4 benzène avec un rendement de 55 %.

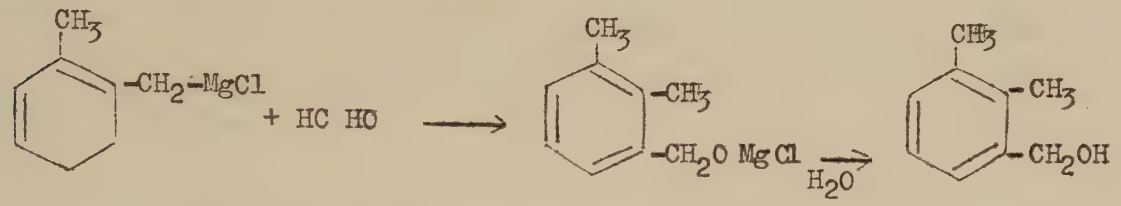
$E_{20}$ 112º-3º BLANC (19) indique: $E_{15}$ 115º.

le diméthyl-1-4 chlorométhyl-2 benzène avec un rendement de 57 %.

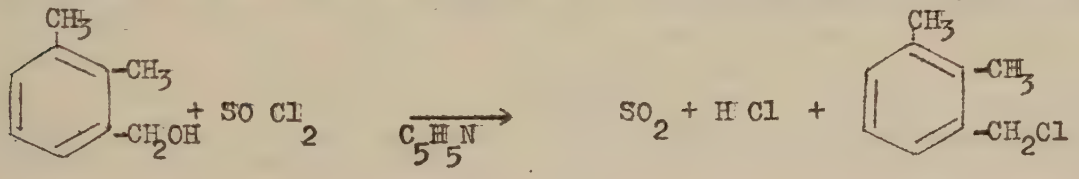
$E_{22}$ 110º-15º SOMMELET (20) donne: $E_{28}$ = 120º-121º

c) Préparation du diméthyl-1-2 chlorométhyl-3 benzène

Nous avons eu recours pour préparer ce composé, au procédé indiqué par REICHSTEIN (21) et plus récemment par L.I.SMITH (17). On sait que le magnésien du méthyl-1 chlorométhyl-2 benzène traité par le trioxyméthylène ne conduit pas, comme on pourrait s'y attendre, à l'alcool méthyl-1 phényl-éthylique mais à l'alcool diméthyl-2-3 benzylique.



On passe facilement de cet alcool au diméthyl-1-2 chlorométhyl-3 benzène.



1) Alcool diméthyl-2-3 benzylique : Nous l'avons obtenu avec un rendement de 23% . Recristallisé dans l'éther de pétrole, il se présente en cristaux blancs, fondant à 63º.

2) Diméthyl-1-2 chlorométhyl-3 benzène :

Pour obtenir ce composé, REICHSTEIN et SMITH ont traité une solution éthéropétrolique de l'alcool précédemment préparé par un courant d'HCl gazeux. Cette opération durait 3 jours. Nous avons préféré réaliser cette éthérification par action du chlorure de thionyle en présence de pyridine.

| | |
|---|---|
| - Alcool diméthyl-2-3 benzylique | 23 g |
| - Chlorure de thionyle | 16 g |
| - Pyridine | 10 g |

On place l'alcool et la pyridine dans un ballon de 500 cm3 à 3 tubulures latérales, muni d'un réfrigérant, d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique et d'un agitateur mécanique. Il est refroidi extérieurement par de la glace pilée. Le chlorure de thionyle est ajouté goutte à goutte en 1h. Durant cette addition , la température du mélange réactionnel est maintenue entre 15º et 25º. On agite ensuite 5h à la température ambiante. On verse alors dans le ballon 200 cm3 d'éther, puis 200 g de glace pilée. On laisse reposer quelques heures. La couche éthérée est lavée par une solution de bicarbonate de sodium saturée puis à l'eau. Elle est séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé par distillation. Le résidu est rectifié sous pression réduite. Nous avons obtenu de la sorte :

20,8 g de diméthyl-1-2 chlorométhyl-3 benzène $E_{18}$ = 110º,5-113º

Rendement: 80 %

II - Préparation des (arylméthyl)-2 cyclohexanones

Procédé Général

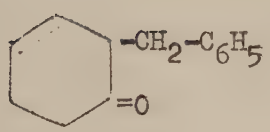
Ière Phase - On place dans un ballon à 2 tubulures latérales muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique, la cyclohexanone et la quantité convenable d'éther anhydre séché sur sodium. On y ajoute l'amidure de sodium qui, immédiatement, réagit vigoureusement. L'éther est porté à ébullition en même temps qu'il se produit un fort dégagement d'ammoniac. Au bout de 10' environ, la solution éthérée cesse de bouillir. On achève la formation du dérivé sodé par un chauffage à reflux de 3h à 3h 30'. Il ne doit plus se dégager d'ammoniac .

2ème Phase - On verse rapidement dans le ballon l'alcoyl-chlorométhyl-benzène en solution éthérée. Le contenu du ballon est porté à ébullition puis maintenu à reflux 5h à 5h30'. On laisse refroidir et ajoute suffisamment d'eau pour dissoudre le chlorure de sodium formé. La couche éthérée est décantée, puis lavée avec une solution d'HCl à 5%, de bicarbonate de sodium à 10%, enfin à l'eau. On chasse l'éther par distillation et rectifie le résidu sous pression réduite.

Remarque - Nous avons utilisé un excès de cyclohexanone pour éviter la formation de cyclohexanone disodée qui, par la suite, conduirait à des diarylméthyl-2-6 cyclohexanones.

Il est très important que l'amidure de sodium utilisé soit finement pulvérisé. Si les grains d'amidure de sodium sont trop gros, ils s'enrobent de cyclohexanone sodée et ne réagissent plus qu'extrêmement lentement. Une partie souvent importante de l'amidure de sodium utilisé n'entre pas en réaction. Le rendement en (arylméthyl)-2 cyclohexanone est alors fortement diminué.

Benzyl-2 cyclohexanone



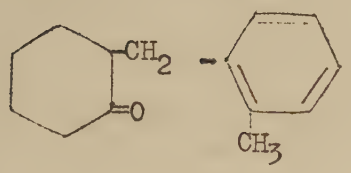

| | | |
|---|---|---|
| Cyclohexanone | 55g | |
| Amidure de sodium 90% | 2Ig | |
| Chlorure de benzyle | 64g | |
| Ether anhydre | 300 cm$^3$ | Ière phase |
| | 250 cm$^3$ | 2ème phase |

Durée de la Ière phase : 3 h
Durée de la 2ème phase : 5 h

Nous avons recueilli 38g de benzyl-2 cyclohexanone
$E_2$ = II4°-I6° Rendement : 40,5%

Semicarbazone F=I66°

(Méthyl-2'benzyl)-2 cyclohexanone



| | |
|---|---|
| Cyclohexanone | 78g |
| Amidure de sodium 90% | 31g |
| Méthyl-1 chlorométhyl-2 benzène | 102g |
| Ether anhydre | 700 cm3 |

Durée de la Ière phase : 3h30
Durée de la 2ème phase : 5h30

Nous avons obtenu 98,8g de (méthyl-2'benzyl)-2 cyclohexanone.

$E_{2,5}$ = 124°-128°

Rendement: 67%

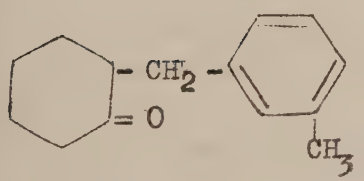
Cette cétone se présente comme un liquide incolore,huileux, bouillant à 129°-30° sous une pression de 2,5-3mm.

$n_D^{21°}$ = 1,5370 $d_4^{21°}$ = 1,030

Elle donne une semicarbazone fondant à 184° (bloc Maquenne) après recristallisation dans l'alcool éthylique absolu.

$C_{15}H_{21}ON_3$ N% calculé: 16,20; trouvé: 16,21

(Méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone



| | |
|---|---|
| Cyclohexanone | 71g |
| Amidure de sodium à 95% | 27g |
| Méthyl-1 chlorométhyl-3 benzène | 92g |
| Ether anhydre | 700 cm3 |

Durée de la Ière phase : 3h30
Durée de la 2ème phase : 5h30

On recueille ainsi 65 g de (méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone.

$E_{2,5}$ = 125°-8°

Rendement : 50%

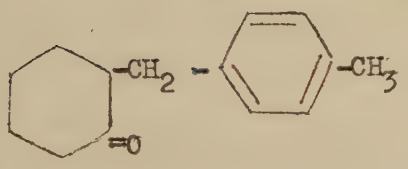
Cette cétone est une huile incolore.

$E_4$ = 140,5-141,5° $n_D^{21,2°}$ = 1,5310 $d_{4°}^{21,2°}$ = 1,018

Elle donne une semicarbazone fondant à 174° (bloc Maquenne) après recristallisation dans l'alcool éthylique absolu.

$C_{15}H_{21}O\ N_3$ N% Calculé: 16,20 ; trouvé : 16,33

(Méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone :



| | |
|---|---|
| Cyclohexanone | 55g |
| Amidure de sodium à 90% | 21g |
| Méthyl-1-chlorométhyl-4 benzène | 71g |
| Ether anhydre | 550cm³ |

Durée de la 1ère phase : 3h
Durée de la 2ème phase : 5h

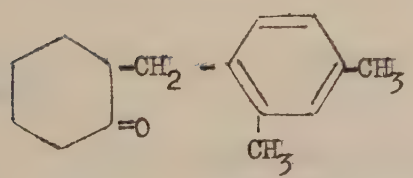
Nous avons obtenu 67g de (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone.

$E_{4,5}$ = 149°-154°

Rendement: 66,4%

Semicarbazone F= 215° (alcool éthylique)

(Diméthyl-2'.4' benzyl)-2 cyclohexanone :



| | |
|---|---|
| Cyclohexanone | 145g |
| Amidure de sodium 90 % | 60g |
| Diméthyl-1.3 chlorométhyl-4 benzène | 215g |
| Ether anhydre | 1300cm³ |

Durée de la 1ère phase : 3h
Durée de la 2ème phase : 5h30

Nous avons recueilli 202g de (diméthyl-2'.4' benzyl)-2 cyclohexanone.

$E_5$ = I53º

Rendement : 67%

Cette cétone est un produit solide, fondant à 33º après recristallisation dans l'éther de pétrole (30-60º).

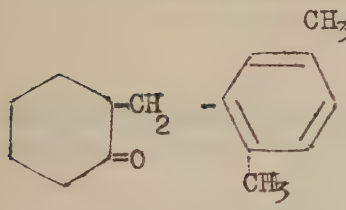
Nous donnons ci-dessous les constantes de ce composé à l'état surfondu.

$n_D^{23º}$ = I,5345 $\quad d_4^{23º}$ = I,0I42

La semicarbazone de cette cétone fond à 2I2º (bloc Maquenne) après recristallisation dans l'alcool absolu.

$C_{I6}H_{23}O\,N_3$ N% calculé: I5,36% ; trouvé : I5,42%

(Diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone:



| | |
|---|---|
| Cyclohexanone | 49g |
| Amidure de sodium 90% | I9g |
| Diméthyl-1.4 chlorométhyl-2 benzène | 67g |
| Ether anhydre | 500cm³ |

Durée de la Ière phase : 3h
Durée de la 2ème phase : 5h30

Nous avons obtenu 64g de (diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone

$E_2$ = I23º-I26º ; F = 59º-60º

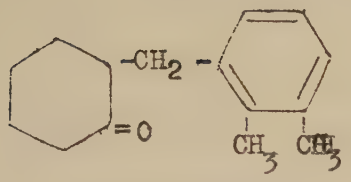
Rendement: 68%

C'est un solide blanc, fondant à 60º après recristallisation dans l'éther de pétrole.

Cette cétone donne une semicarbazone fondant à I83º (alcool absolu)

$C_{I6}H_{23}O\,N_3$ N% calculé: I5,36 ; trouvé : I5,43

(Diméthyl-2',3' benzyl)-2 cyclohexanone



| | |
|---|---|
| Cyclohexanone | I4g |
| Amidure de sodium 90% | 5,5g |
| Diméthyl-1.2 chlorométhyl-3 benzène | 20g |
| Ether anhydre | 300cm$^3$ |

Les quantités d'éther ont été doublées, par rapport aux autres essais. Cette modification du processus opératoire est peut-être la cause du rendement anormalement bas de cette réaction.

Durée de la Ière phase : 3h
Durée de la 2ème phase : 5h30

Nous avons recueilli ainsi 13g de (diméthyl-2',3' benzyl)-2 cyclohexanone.

$E_2$ = I29°-I30° ; Rendement 50%

Ce produit est un solide blanc fondant à 33° (éther de pétrole). Ses constantes à l'état surfondu sont les suivantes :

$n_D^{21,8°}$ = I,5363 $\qquad$ $d_{4°}^{21,8°}$ = I,027

La semicarbazone de cette cétone fond à 2I9,5° (bloc Maquenne).

$C_{I6}H_{23}O\,N_3$ N% calculé: I5,36 ; trouvé : I5,4I

## PREPARATION DE LA BENZYL-6 METHYL-2 CYCLOHEXANONE

### BIBLIOGRAPHIE

La benzyl-6 méthyl-2 cyclohexanone a été obtenue pour la première fois par CORNUBERT(22) qui a hydrogéné catalytiquement sur nickel réduit la benzylidène-6 méthyl-2 cyclohexanone.

Cette cétone éthylénique avait été préparée à plusieurs reprises. C'est WALLACH (23) qui l'a mentionnée le premier. HALLER (24), puis CORNUBERT et ses collaborateurs (25) ont étudié son obtention par condensation du benzaldéhyde et de l'o-méthylcyclohexanone, soit sous l'influence de l'éthylate de sodium, soit du méthylate de sodium, ou encore au moyen d'acide chlorhydrique. Dans le premier cas, on parvient à un solide jaune fondant à 62°, dans le dernier à un liquide isomère bayérien du composé précédent.

POGGI (2) a également fait réagir l'aldéhyde benzoïque sur la méthyl-2 cyclohexanone , en présence d'une solution de potasse à 4% selon sa technique habituelle. Il n'obtient ainsi que l'isomère solide.

JOHNSON (27) enfin , a traité un mélange d'o-méthyl-cyclohexanone et de benzaldéhyde par une solution hydroalcoolique de soude. Le rendement en benzylidène-6 méthyl-2 cyclohexanone est ainsi de 69%.

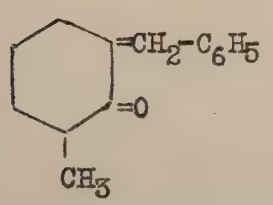
Signalons pour terminer que la benzylation de la méthyl-2 cyclohexanone effectuée selon la méthode de HALLER donne 94% de méthyl-2 benzyl-2 cyclohexanone et 6% de méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone (CORNUBERT 26).

### PRINCIPE DE LA PREPARATION

Nous avons préparé la méthyl-2 benzyl-6 cyclo-hexanone par hydrogénation sur nickel Raney de la méthyl-2 benzylidène-6 cyclohexanone. Nous avons eu recours au procédé indiqué par JOHNSON pour obtenir la méthyl-2 benzylidène -6 cyclohexanone. Toutefois notre rendement n'a pas dépassé 62%.

### PARTIE PRATIQUE

#### Méthyl-2 benzylidène-6 cyclohexanone




| | |
|---|---|
| o-Méthyl-cyclohexanone | 21g |
| Aldéhyde benzoïque | 28g |
| Soude caustique | 13g |
| Alcool 95°GL | 67 $cm^3$ |
| $H_2O$ | 112 $cm^3$ |

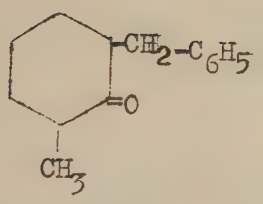
On place les réactifs dans un ballon de 1 litre, à 2 tubulures latérales, muni d'un dispositif d'agitation et d'un réfrigérant ascendant. On chauffe trois heures à reflux, tout en maintenant une bonne agitation. On laisse refroidir. Il se forme une couche organique supérieure que l'on décante. On extrait les eaux-mères par 2 fois 125 cm3 d'éther. La solution éthérée est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique dilué, au bicarbonate de sodium, enfin à l'eau. On la sèche sur sulfate de sodium anhydre et chasse l'éther par distillation. Le résidu est rectifié sous pression réduite.

$E_{17}$ = 185º-190º-19g ; F = 55º

190º-193º- 4g ; F = 51º

Rendement : 62%

Méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone



| | |
|---|---|
| Méthyl-2 benzylidène-6 cyclohexanone | 80g |
| Nickel Raney | 10g |
| Alcool 95º GL | 400cm3 |

L'hydrogénation catalytique de la méthylbenzylidène-cyclohexanone nous a permis de recueillir 72g de cétone saturée

$E_{15}$ = 168º-172º

Rendement : 90%

# CHAPITRE II

## CYCLODESHYDRATATION DES (ARYLMETHYL)-2 CYCLOHEXANONES

L'établissement d'une nouvelle méthode de synthèse d'hydrocarbures fluoréniques à partir des (arylméthyl)-2 cyclohexanones nous a amenés à étudier la cyclodéshydratation de ces cétones β -arylées.

Nous donnons dans les pages qui vont suivre une bibliographie sommaire de la cyclodéshydratation des cétones β - et ɣ -arylées.

Nous exposerons ensuite notre travail sur la cyclodéshydratation des (arylméthyl)-2 cyclohexanones.

Nous examinerons tour à tour :

1) les facteurs de cette réaction

2) son mécanisme

3) nous terminerons en donnant quelques caractéristiques des carbures ainsi obtenus .

## BIBLIOGRAPHIE

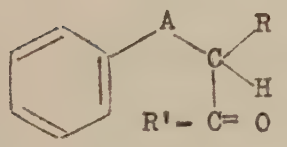
La cyclodéhydratation des cétones aromatiques en carbures a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Mais, si dans le cas des cétones $\gamma$ -arylées , l'étude de cette réaction a été faite systématiquement, il n'en est pas de même en série $\beta$ - arylée. Dans cette dernière , en effet, les résultats signalés sont fragmentaires et peu satisfaisants.

Nous allons donner dans les pages qui vont suivre, un bref aperçu de la cyclodéshydratation des cétones $\gamma$ -arylées puis un exposé plus détaillé sur la cyclodéshydratation des cétones $\beta$ -arylées.

## CYCLODESHYDRATATION DES CETONES $\gamma$ -ARYLEES

En 1946, BRADSHER (28) a publié un article sur la cyclodéshydratation des cétones $\gamma$ -arylées. Il y exposait l'ensemble des travaux effectués par ses prédécesseurs et par lui-même. Il indiquait qu'il avait mis au point une méthode très générale de cyclodéshydratation des cétones $\gamma$ -arylées par l'acide bromhydrique.

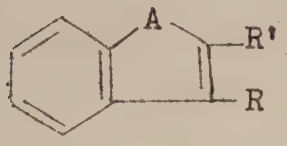
BRADSHER proposait également un mécanisme que nous verrons plus loin. Il s'appliquait aux composés de formule générale.




R, R' = radicaux alcoyles aryles ou H

A = -C = C-, O, S, N-H, N=C-

Il estimait que, si le chainon A du nouveau cycle est tel qu'il ne stabilise pas la double liaison formée, par exemple,

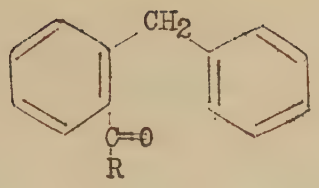



$A = CH_2$

$A = CH_2-CH_2$

le composé obtenu subit des changements en présence de l'agent de cyclisation.

En 1949, BRADSHER (29) précisait les facteurs déterminants de la cyclodéhydratation des cétones du type suivant :



Il pouvait en tirer certaines conclusions valables pour toutes les cétones $\alpha$ $\beta$ -arylées.

Tout récemment, COLONGE et COLLOMB (30) ont effectué par le procédé de BRADSHER quelques cyclodéshydratationsqui ont permis d'accéder à la série phénanthrénique

## CYCLODESHYDRATATION DES CETONES $\beta$ -ARYLEES

Pour plus de commodité, nous avons classé les travaux publiés à ce sujet en 4 catégories, selon l'agent réactionnel employé.

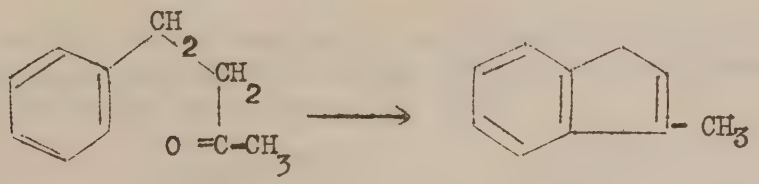
1) Méthode utilisant l'acide sulfurique, seul ou bien mélangé avec l'acide acétique ou phosphorique

2) Méthode utilisant un acide halogèné

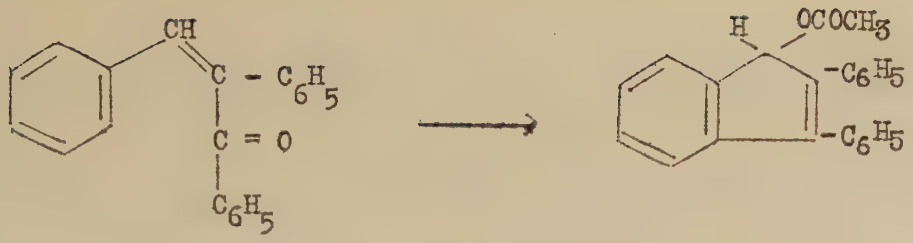
3) Méthode utilisant le pentachlorure de phosphore

4) Méthode utilisant le chlorure d'aluminium

1) MILLER et RHODE (31) ont cyclisé avec un faible rendement la benzylacétone en méthyl-3 indène sous l'action de l'acide sulfurique.



THIELE et RUGGLI (32) utilisent un mélange d'acide sulfurique et acétique pour passer de la benzaldésoxybenzoïne à l'acétate de diphényl-2.3 indénol-1

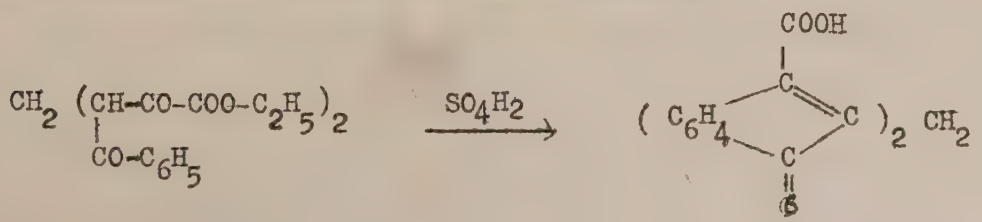


ROSER (33)indique que l'ester éthylique de l'acide benzylacétyl-acétique traité par $SO_4H_2$ conduit à l'ester éthylique de l'acide indène-carboxylique.

BOUGAULT (34),par le même procédé, cyclise le diester éthylique de l'acide benzyloxalacétique en ester éthylique de l'acide indène-dicarboxylique.

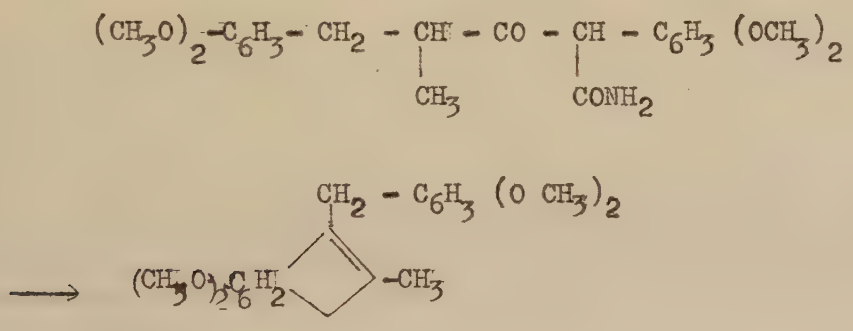
Plus récemment E. HORNING, J. KOO, G.N.WALKER (35) ont traité les esters éthyliques des acides diméthoxy-3.3 benzyloxalacétique et diméthoxy-2, 3 benzyloxalacétique par un mélange d'acide sulfurique et phosphorique. Ils ont obtenu ainsi les esters éthyliques des acides diéthoxy-indène-carboxyliques avec des rendements d'environ 50% .

GAULT et FUNCK (36),en traitant l'acide 2-méthylène-bis-(benzoyl-pyruvique) par l'acide sulfurique,ont obtenu l'acide 2.2 méthylène-bis-(indène-3 carboxylique) avec un rendement de 26 % .



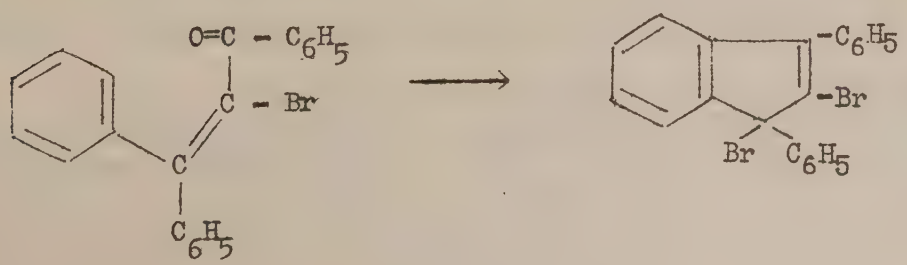
COOK (37) signale que le naphtylméthyl-cyclohexanone-carboxylate d'éthyle, chauffé en présence de $SO_4H_2$ à 50%, conduit avec un mauvais rendement au benzo-3.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène . De même, le (phénanthrényl-méthyl)-2 cyclohexanone-carboxylate d'éthyle donne le naphta-2'.3' tétrahydro-fluorène. Cet auteur signale qu'il n'a pas pu par cette méthode cycliser le benzyl-cyclohexanone-carboxylate d'éthyle.

2) HAWORTH, MAVIN et SHELDRICK (38) ont préparé le méthyl-2(diméthoxy-3'.4' benzyl)-3 diméthoxy-5.6 indène en chauffant à l'ébullition le γ-méthyl α-δ-bis (diméthoxy-3.4 phényl) β-cétovaléramide avec l'acide chlorhydrique concentré.



La benzylidène-désoxybenzoïne chauffée en présence d'acide iodhydrique à 45% a fourni le triphényl-1.2.3 indène à KOHLER et MYDANS (39)

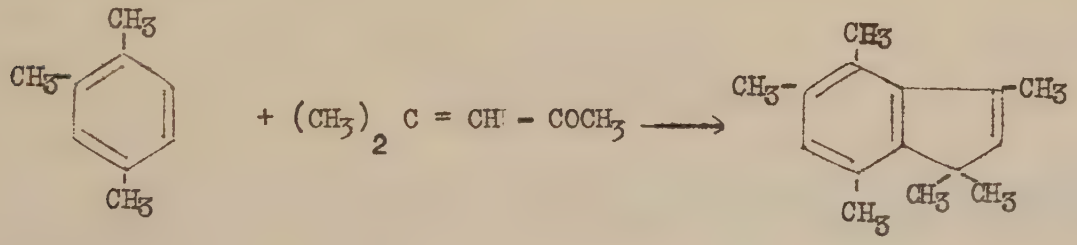
BARSE et KOHLER (40), puis DUFRAISSE (41), ont transformé le β-β-diphényl α-benzoyl α-bromo-éthylène en diphényl-1.3 dibromo-1.2 indène par action d'une solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial.



MILLER et RHODE (31) sont passés de l'aldéhyde m-nitro $\alpha$ -éthyl-cinamique à l'éthyl-2 amino-6 indène par action de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

3) CONARD (42) emploie le pentachlorure de phosphore pour préparer le diphényl-1.3 dichloro-1.2 indène à partir du $\beta$ - $\beta$ - diphényl $\alpha$ -benzoyl éthylène.

4) SMITH et PRICHARD (43), en condensant l'oxyde de mésityle et le pseudocumène en présence de chlorure d'aluminium, n'ont pas obtenu, comme ils l'attendaient, la (triméthyl-2'.4'.5' phényl)-4 méthyl-4 pentanone-2, mais l'hexaméthyl-1.1.3.4.5.7 indène. La cétone $\beta$ -arylée aussitôt formée, est cyclodeshydratée.



COLONGE et PICHAT (44) signalent que dans trois cas de condensations de carbures aromatiques et de cétones éthyléniques en présence de chlorure d'aluminium, ils ne sont pas parvenus aux cétones arylées attendues, mais aux indènes correspondants.

En effet, le benzène et la diméthyl-3.4 pentène-3 one-2 donnent un mélange en parties égales de diméthyl-3.4 phényl-4 pentanone-2 et de tétra-méthyl-1.1.2.3 indène. Le rendement global est de 50%

L'action du p-xylène sur l'oxyde de mésityle fournit presque exclusivement le pentaméthyl-1.1.3.4.7 indène et peu de cétone intermédiaire. Le rendement est d'environ 40% .

Ces auteurs concluent que si le nombre de substituants portés par les carbones cycliques et par ceux du noyau aromatique est élevé, la cétone aromatique obtenue se transforme en hydrocarbure indénique.

Enfin, COLONGE et WEINSTEIN (45), travaillant en même temps que nous à l'étude de la cyclodéshydratation des cétones arylées, ont réussi à préparer plusieurs carbures indéniques par action du chlorure d'aluminium sur certaines phényl-4 pentanones-2 .

## - I -

## FACTEURS DE LA CYCLODESHYDRATATION DES (ARYLMETHYL)-$_2$ CYCLOHEXANONES

### I - CHOIX DE L'AGENT DE CYCLODESHYDRATATION

L'exposé bibliographique précédent montre que jusqu'ici, la plupart des cyclodéshydratations de cétones β arylées avaient été effectuées au moyen des réactifs suivants :

- acide sulfurique
- acide bromhydrique
- chlorure d'aluminium

Notre premier travail a été de déterminer s'il était possible d'utiliser l'un de ces trois composés pour cyclodéshydrater les arylméthyl-2 cyclohexanones.

Nous avons vu plus haut que, dans le cas des cétones β-arylées, l'emploi de l'acide sulfurique s'avérait peu satisfaisant. COOK (37), en particulier, signale que ce réactif ne lui a pas permis de passer du cyclohexanone-carboxylate d'éthyle au tétrahydro-5.6.7.8 fluorène. Il nous a donc paru raisonnable de ne pas envisager l'utilisation de cet acide.

Par contre, grâce à l'acide bromhydrique, BRADSHER(28) avait pu réaliser la cyclodéshydratation de nombreuses cétones γ-arylées. Nous avons essayé d'adapter aux cétones β-arylées les méthodes préconisées par cet auteur pour cyclodéshydrater les cétones γ-arylées.

Une solution acétique de benzylcyclohexanone refroidie à 0º a été saturée d'acide bromhydrique, puis abandonnée 15h à la température ambiante. La cétone mise en jeu, nullement affectée par ce traitement, a pu être récupérée presque intégralement. Nous avons essayé de chauffer les réactifs précédents en vase clos, dans un premier essai à 60º-70º durant 6h, dans un

deuxième essai à 95-100° pendant 9h. Des quantités variables de benzylcyclohexanone non réagie ont été recueillies à côté de résidus goudronneux non distillables.

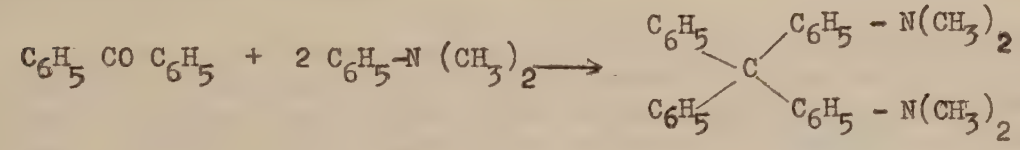
Outre l'acide bromhydrique anhydre, BRADSHER (29) a utilisé comme agent de cyclodéshydratation la solution aqueuse à 48% de ce même acide. Nous conformant à ses indications, nous avons chauffé à reflux durant 11h un mélange de 19,8g de benzylcylohexanone, 350 $cm^3$ d'acide acétique, 25 $cm^3$ d'eau, et 92 $cm^3$ d'une solution d'HBr à 48%. La benzylcyclohexanone n'a pas été affectée par ce traitement et nous l'avons récupérée presque intégralement.

Par contre, la (diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone soumise au même agent dans les mêmes conditions, a été transformée en diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène avec un rendement de 38%.

Toutefois, l'action de l'acide bromhydrique comme agent de cyclodéshydratation n'apparaissant pas comme suffisamment général, nous avons renoncé à l'employer.

Les travaux de SMITH et PRITCHARD (43) de J.COLONGE et PICHAT (44) cités plus haut, permettaient d'entrevoir que le chlorure d'aluminium pouvait être un excellent agent de cyclodéshydratation des cétones β-arylées. Nous savions, en outre, que le chlorure d'aluminium avait été utilisé pour réaliser des réactions voisines de celle qui nous intéressait, comme la condensation des cétones avec certains composés aromatiques.

HALLER et GUYOT (46) rapportent qu'on obtient le bis (p-diméthylaminophényl) diphénylméthane par action de la diméthylaniline sur la benzophénone en présence de chlorure d'aluminium.



COURTOT et OUPEROFF(47) signalent la même réaction à partir de la cyclohexanone. MENTZER, DAT XUONG, MOLHO (48) ont montré récemment que l'anisole et le phénétole réagissaient sur la cyclohexanone, la cyclopentanone et la tétralone en présence de chlorure d'aluminium

Tous ces faits nous incitaient donc à tenter d'utiliser le chlorure d'aluminium comme agent de cyclodéshydratation des (arylméthyl)-2 cyclohexanones. Nous avons pu vérifier que le chlorure d'aluminium permettait effectivement de passer des (arylméthyl)-2 cyclohexanones aux tétrahydrofluorènes correspondants.

## 2 - DETERMINATION DE LA QUANTITE DE CHLORURE D'ALUMINIUM

C'est après avoir effectué plusieurs essais de cyclodéshydratation de la benzylcyclohexanone en présence de quantités variables de chlorure d'aluminium que nous avons déterminé qu'il fallait utiliser 3 moles de ce réactif pour cyclodéshydrater 1 mole de benzylcyclohexanone.

Lorsque nous avons tenté de n'employer qu'une ou deux moles de chlorure d'aluminium par mole de cétone , nous n'avons pas constaté la formation de tétrahydrofluorène .

Il faut remarquer que dans les cyclodéshydratations survenues au cours des travaux de COLONGE et PICHAT (44), le rapport du nombre de moles de chlorure d'aluminium au nombre de moles de cétone arylée était voisin de 3.

En effet, dans les condensations suivantes :

benzène + triméthylbuténone
p-xylène + oxyde de mésityle
m-xylène + oxyde de mésityle

la quantité de chlorure d'aluminium utilisée est de 1,5 mole pour 1 mole de cétone éthylénique . Or le rendement en cétone arylée est voisin de 50% . Dans ces conditions, 1 mole de cétone arylée aussitôt formée se trouve en présence de 3 moles de chlorure d'aluminium.

D'ailleurs , COLONGE et WEINSTEIN (45) à la suite de leurs travaux sur la cyclodéshydratation des phényl-4 pentanone-2 ont confirmé que pour réaliser cette réaction , la quantité optima de chlorure d'aluminium était de 3 moles pour 1 cétone.

En nous fondant sur les observations des auteurs qui viennent d'être cités et sur les résultats d'essais effectués par nous sur la benzylcyclohexanone, nous avons admis comme régle générale que pour cyclodéhydratater 1 mole d'une (arylméthyl)-2 cyclohexanone quelconque, il fallait utiliser 3 moles de chlorure d'aluminium.

## 3 - TEMPERATURE et DUREE de REACTION

Nous avons voulu préciser sommairement les températures et les durées de réaction optima des cyclodéhydratations que nous devions effectuer.

Nous avons procédé à deux séries d'essais :

1º-Etude de la réaction à 60º-65º
2º-Etude de la réaction à la température ambiante

Iº-Nous avons chauffé à reflux une suspension de chlorure d'aluminium dans une solution éthéro-pétrolique de la cétone à cyclodéshydratater . La température est ainsi maintenue entre 60º-65º. Il se forme rapidement un complexe brun rouge en même temps qu'on observe un dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsque cet acide cesse de se former , on procède à l'hydrolyse du complexe aluminique , et à l'isolement du carbure tétrahydrofluorénique. Les résultats obtenus par ce procédé sont exposés dans le tableau I de la page 38.

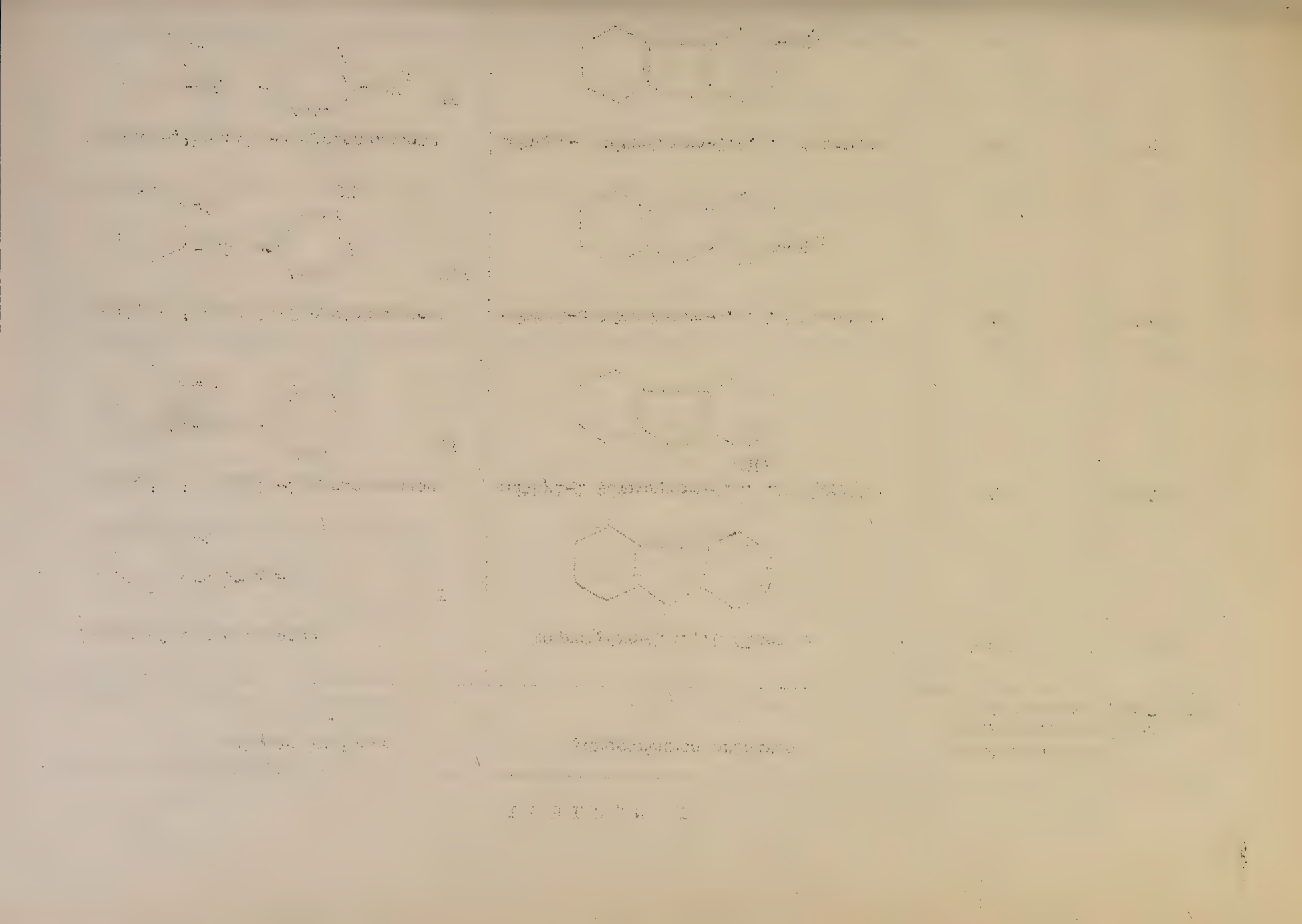
Signalons que dans tous les essais de cyclodéshydratations que nous avons effectués , le nombre de moles d'HCl dégagées égale le nombre de moles de cétone mises en réaction.

Nous avons effectué avec la benzylcyclohexanone seulement, un essai de cyclodéshydratation dans le sulfure de carbone. La température est ainsi maintenue à 48º. Dans ce cas également , nous avons observé la formation d'un complexe brun en même temps qu'un dégagement d'acide chlorhydrique.

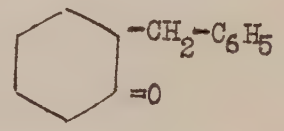
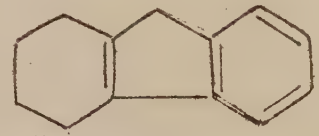
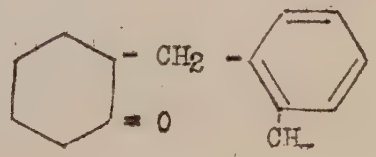
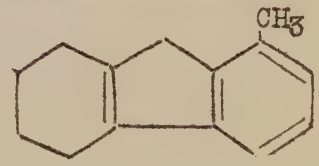
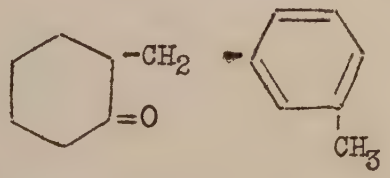
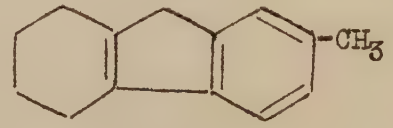
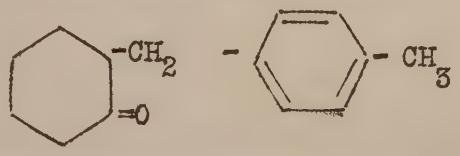
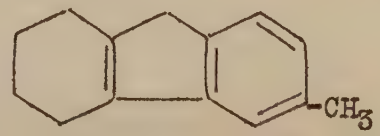
2º-Enfin, nous avons examiné l'action du chlorure d'aluminium à la température ambiante sur les (arylméthyl)-2 cyclohexanones. A cet effet, nous avons agité pendant des temps variables une suspension de chlorure d'aluminium dans une solution sulfocarbonée de la cétone à cyclodéshydrater. Nous avons constaté la formation d'un complexe brun rouge mais par contre, nous n'avons observé aucun dégagement notable d'acide chlorhydrique.

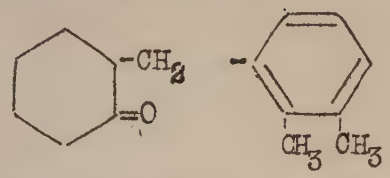
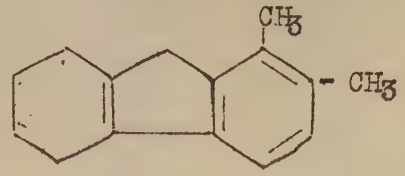
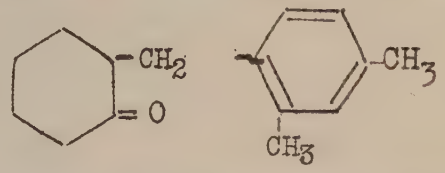
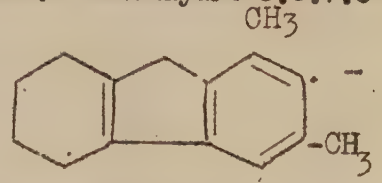
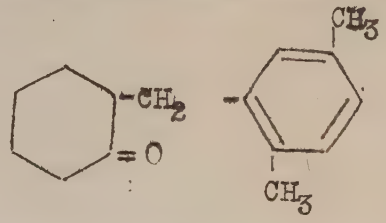
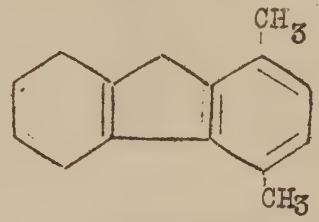
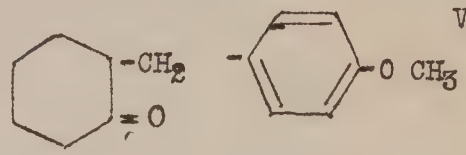
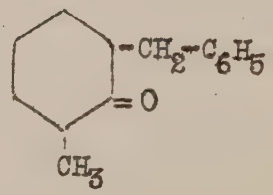
Nous indiquons dans le tableau I figurant à la page 38 , les cétones cyclodéshydratées et les rendements en carbure tétrahydrofluorénique obtenus par la première et la deuxième méthode.

Le tableau II figurant à la page 40 montre les variations du rendement de certaines cyclodéhydratations effectuées à la température ambiante , en fonction de la durée de réaction.



T A B L E A U  I

| Cétones traitées | Hydrocarbures préparés | Rendement de la cyclodéshydratation 1°) à 60°-65° | 2°) à 18°-23° |
|---|---|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone  I | Tetrahydro-5.6.7.8 fluorène  | 23 % | 17,5% |
| (méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone  II | méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène  | 21 % | 28,5% |
| (méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone  III | méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène  | 32% | 32,5% |
| (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone  IV | méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène  | 19 % | 13% |

| | | | |
|---|---|---|---|
| (diméthyl-2',3' benzyl)-2 cyclohexanone<br>  <br>V | diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène<br>  | 42 % | |
| (diméthyl-2',4' benzyl)-2 cyclohexanone<br>  <br>VI | diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène<br>  | 46 % | 35% |
| (diméthyl-2',5' benzyl)-2 cyclohexanone<br>  <br>VII | diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène<br>  | 65 % | 41,5% |
| (méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone<br>  <br>VIII | pas de Cyclisation | | |
| méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone<br>  <br>IX | pas de cyclisation | | |

# T A B L E A U  II

Essais de cyclodeshydratation à la température ambiante(I8°-23°)

| | Durée de la réaction | Rendement |
|---|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone (I) | 72h | I5,5 % |
| | 96h | I7,5 % |
| (Méthyl 3' benzyl)-2 cyclohexanone (III) | 9h30' | I6 % |
| | 24h | 32,5 % |
| | 96h | 25 % |
| (Méthyl-4' benzyl)2-2 cyclohexanone (IV) | 48h | 7 % |
| | 72h | 8 % |
| | 96h | I3 % |
| (Méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone (II) | 96h | 28 % |
| (Diméthyl-2',4' benzyl)-2 cyclohexanone (VI) | 4h | 35 % |
| | 8h | 35 % |
| (Diméthyl-2',5' benzyl)-2 cyclohexanone (VII) | 4h | 41,5 % |
| | I0h | 37 % |
| | 48h | 27 % |

Il ressort de l'examen du tableau I qu'il est impossible d'établir une règle absolue fixant les conditions de cyclodéshydratation de toutes les (arylméthyl)-2 cyclohexanones.

En effet, le traitement des cétones I, IV, VI, et VII par le chlorure d'aluminium entre 60° et 65° permet d'obtenir un rendement en carbure tétrahydrofluorénique supérieur à celui qui est atteint par action du même agent sur les mêmes composés à la température ambiante. Par contre, le comportement de la cétone II est exactement inverse. Dans le cas de la cétone III, les deux procédés conduisent à des résultats identiques. On remarquera encore que la vitesse de cyclodéshydratation à la température ambiante est variable suivant les cétones envisagées.

Aussi pourra-t-on dire tout au plus qu'en général, on a intérêt à cyclodéshydrater les (arylméthyl)-2 cyclohexanones par action du chlorure d'aluminium à 60°-65°. En fait, seule l'expérience permettra de déterminer les conditions optima de cyclodéshydratation de chacune de ces cétones.

En outre, il est intéressant d'observer qu'une augmentation de la durée de réaction à température ambiante entraine parfois une diminution du rendement en carbure tétrahydrofluorénique (cétones II et VII). Ce fait montre clairement que ces carbures sont sensibles à l'action du chlorure d'aluminium.

BRADSHER avait donc partiellement raison quand il affirmait que le manque de stabilité des composés à structure indénique formés au cours de la cyclodéshydratation des cétones β -arylées interdisait pratiquement la mise au point et l'utilisation de cette réaction.

## 4 - INFLUENCE DES SUBSTITUANTS

### a) Substituants du noyau aromatique

Comme on le voit sur le tableau de la page 38, le rendement de cyclodéshydratation des (arylméthyl)-2 cyclohexanones va en croissant si l'on passe de la benzylcyclohexanone à la (méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone puis aux (diméthylbenzyl)-2 cyclohexanones. Les vitesses de cyclodéshydratation de ces cétones à la température ambiante varient de façon identique.

Exception faite du cas des méthyl-2' et (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanones, la présence de radicaux méthyles substituants sur le noyau aromatique des (arylméthyl)-2 cyclohexanones favorisent la cyclodéshydratation de ces cétones. Elle provoque en outre une augmentation de la vitesse de réaction à température ambiante. L'influence favorable de ces groupements méthyles est surtout sensible s'ils sont deux à se trouver sur le noyau aromatique de la même cétone. Elle variera selon leur place par rapport au carbone 6' de ces (arylméthyl)-2 cyclohexanones. Cet atome de carbone 6' est celui qui est appelé à perdre, au cours de la cyclisation, l'atome d'hydrogène qui lui est lié. Nous donnons ci-après un classement des (arylméthyl)-2 cyclo-

hexanones selon leur aptitude décroissante à la cyclodéshydratation. Nous indiquons également si le ou les substituants sont en ortho, para ou méta du carbone 6'.

Procédé à 60°-65°

| | Place des substituants |
|---|---|
| (diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone | méta et ortho |
| (diméthyl-2'.4' benzyl)-2 cyclohexanone | méta et méta |
| (diméthyl-2'.3' benzyl)-2 cyclohexanone | méta et para |
| (méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone | para |
| benzyl-2 cyclohexanone | ——— |
| (méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone | méta |
| (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone | méta |

Procédés à température ambiante

| | Place des substituants |
|---|---|
| (diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone | méta et ortho |
| (diméthyl-2'.4' benzyl)-2 cyclohexanone | méta et méta |
| (méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone | para |
| (méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone | méta |
| benzyl-2 cyclohexanone | ——— |
| (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone | méta |

Ajoutons que l'influence des substituants peut être masquée partiellement ou même complètement si le carbure formé n'est pas stable en présence de chlorure d'aluminium. Ce fait pourrait expliquer le comportement assez particulier de la (méthyl-2'benzyl)-2 cyclohexanone.

Rappelons enfin que nous ne sommes pas arrivés à cyclodéshydrater la (méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone. Le groupement méthoxy qui se trouve en méta du point de cyclisation inhibe totalement la transformation.

b) Substituants du noyau cyclanique

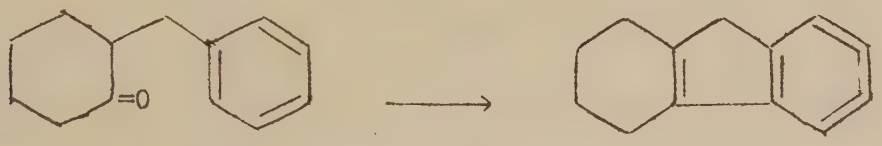
Nous n'avons étudié qu'une cétone, la méthyl-2 benzyl-6 cyclohexa-

none, possédant un substituant en position $\alpha$ de la fonction cétone , sur le noyau cyclanique. Nous n'avons pu cyclodéshydrater ce composé. Nous tenterons de donner une explication de cet échec dans le paragraphe suivant.

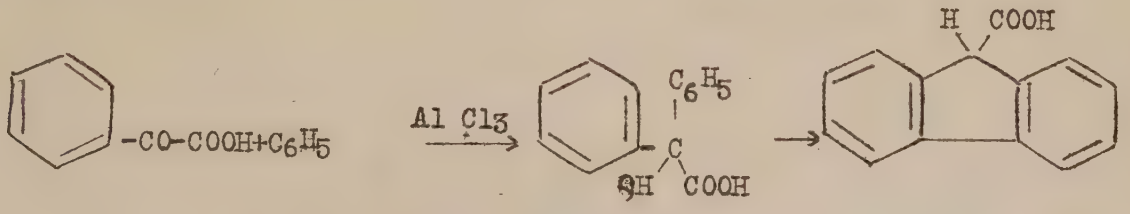
## - II -

## MECANISME DE LA CYCLODESHYDRATATION

La réaction générale de cyclodéshydratation des arylméthyl-2 cyclohexanone peut s'écrire ainsi

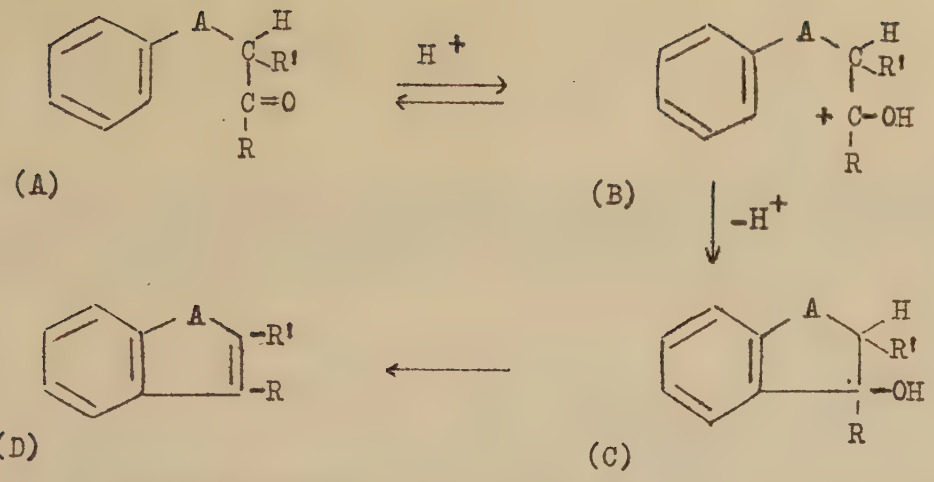


Il ne semble pas que l'on puisse retenir un mécanisme faisant intervenir une énolisation préalable de la cétone mise en réaction. BRADSHER (28) a montré que des composés impossibles à énoliser pouvaient être cyclodéshydratés en présence d'acide bromhydrique. En outre, VORLANDER(49) traitant l'acide benzilique par le benzène en présence de $AlCl_3$, a obtenu l'acide fluorène carboxylique-9.

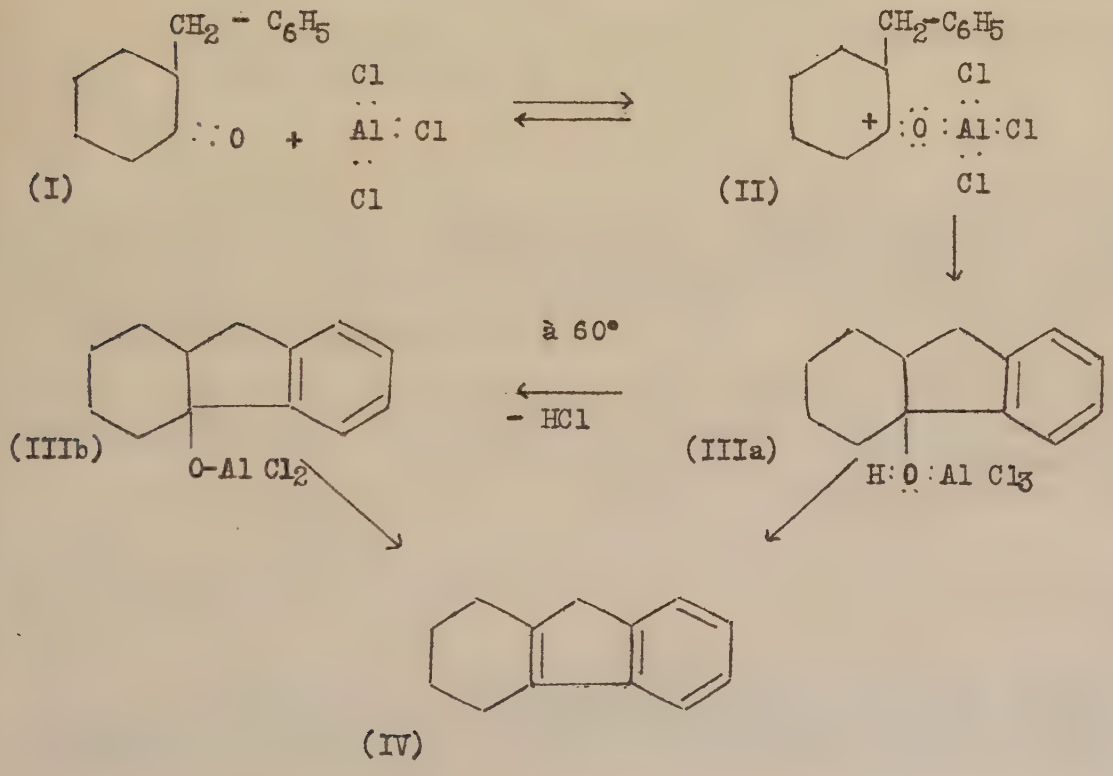


Cette réaction est assez similaire à celle que nous étudions or l'énolisation de l'acide benzilique est impossible.

BRADSHER (28) a proposé, pour expliquer la cyclodéshydratation des cétones $\gamma$ -arylées par $HBr$ , le mécanisme suivant: Un proton s'additionnerait à l'oxygène du groupement carbonyle. Il se formerait un ion carbonium (B) dont le carbone positif réagirait sur le noyau aromatique. L'alcool tertiaire ainsi créé serait déshydraté



Ce mécanisme s'accorde bien avec les faits que nous avons observés, aussi l'avons-nous adapté à la cyclodéshydratation des cétones β -arylées.



Discussion de ce mécanisme

a) Equilibre I -- II. Il est généralement admis à l'heure actuelle que le chlorure d'aluminium donne avec les cétones des complexes ayant la forme qui suit :

Nous avons admis que c'était la formation d'un ion carbonium de ce type qui constituait la première étape de la cyclodéshydratation par le chlorure d'aluminium des cétones β -arylées.

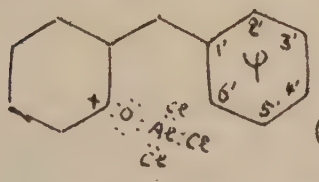
b) Cyclisation-passage de II à IIIa ou IIIb

On peut considérer cette cyclisation comme dépendante des deux facteurs principaux :

1º- les substituants du noyau aromatique des (arylméthyl)-2 cyclohexanones
2º- les substituants des atomes de carbone voisins du groupement fonctionnel de ces cétones.

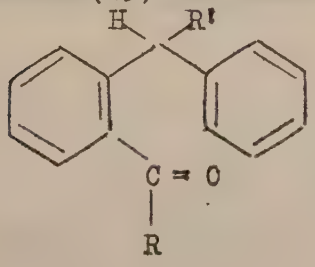
1º- Nous avons pu constater, dans les cas de la (méthyl-3'benzyl)-2 cyclohexanone et des (diméthylbenzyl)-2 cyclohexanones, que la présence de substituants sur le noyau aromatique de ces cétones accélérait la vitesse de cyclodéshydratation à la température ambiante et surtout favorisait la formation de tétrahydrofluorène.

La théorie de l'hyperconjugaison permet d'expliquer le rôle de ces radicaux méthyles . Ils augmentent la densité électronique au voisinage du carbone 6' et par conséquent facilitent l'action du carbone positif de l'ion (II) sur ce même carbone 6'.



(II)

2º- L'influence des substituants des atomes de carbone voisins du groupement cétonique est loin d'être négligeable. BERLINER (50) puis BRADSHER(29) ont étudié la vitesse de cyclodéshydratation de cétones du type



$$R = \begin{cases} -H \\ -CH_3 \\ -C_2H_5 \\ -CH_2-C_6H_5 \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} H \\ CH_3 \end{cases}$$

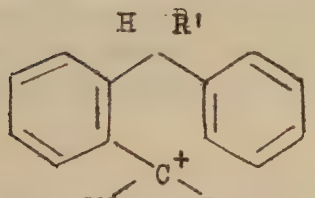
Ces deux auteurs ont trouvé que cette vitesse allait en décroissant si l'importance de R croissait:

$$\text{Vitesse si } R = H \;>\; CH_3 \;>\; C_2H_5 \;>\; C_6H_5 - CH_2$$

Ils attribuent ces faits à deux causes principales :

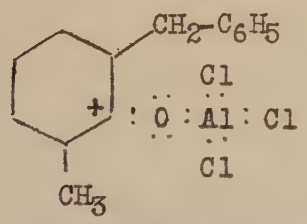
a) l'empêchement stérique dû à R va en grandissant de R= H à R= $CH_2C_6H_5$

b) l'effet inductif des radicaux alcoyles, répulsion des électrons, va en croissant si la taille de ces groupements augmente. Il diminuerait le caractère positif de (B) et par suite son aptitude à réagir sur le noyau aromatique.



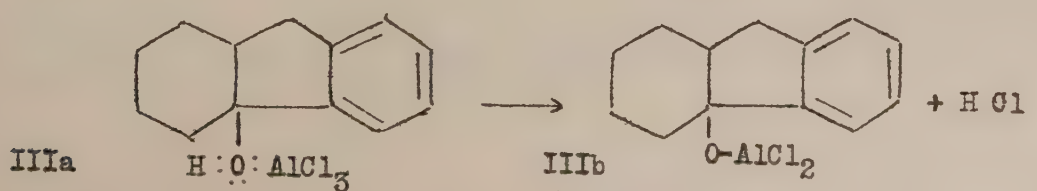
(B)

De notre côté, nous avons constaté l'impossibilité de cyclodéshydrater la benzyl-2 méthyl-6 cyclohexanone qui, pourtant, forme un complexe avec le chlorure d'aluminium. Cette cétone donnerait donc un composé du type (II) mais le passage de (II) à (III) ne pourrait pas être effectué. L'inactivité de l'ion carbonium (II) dérivant de la benzyl-2 méthyl-6 cyclohexanone serait due à l'empêchement stérique apporté par le radical méthyle situé en $\alpha$ du groupement carbonyle et à l'effet inductif du même radical. Cet effet diminuerait le caractère positif de l'atome de carbone cétonique qui ne pourrait plus réagir sur le noyau aromatique.



(II)

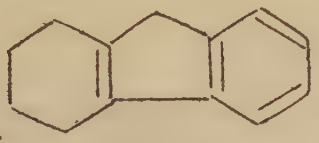
Nous avons vu que cette cyclisation de (II) en (III), si elle était effectuée à 60°-65° , s'accompagnait de la formation d'acide chlorhydrique: 1 mole d'HCl pour 1 mole de cétone mise en jeu. Il est plausible d'admettre qu'à froid, le proton qui se sépare du noyau aromatique au moment de la cyclisation se fixe sur l'atome d'oxygène du groupement carbonyle polarisé. A chaud le complexe III a n'est pas stable et se transforme en un autre complexe III b avec départ d'HCl.



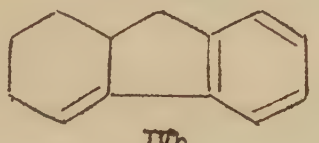
IIIa IIIb

c) Déshydratation - Passage de III à IV

Il faut envisager la possibilité d'obtenir deux carbures tétrahydrofluoréniques isomères à partir du complexe III .



IVa



IVb

Nous n'avons toujours obtenu qu'un seul carbure par cétone cyclodéshydratée. Il est très probable que tous les tétrahydrofluorènes que nous avons préparés sont du type IVa . En effet, l'atome d'hydrogène porté par le carbone 2 dans le (benzyl méthyl)-2 cyclohexanones doit être plus mobile que ceux portés par le carbone 6 de ces mêmes cétones car ce carbone 2 est tertiaire.

- III -

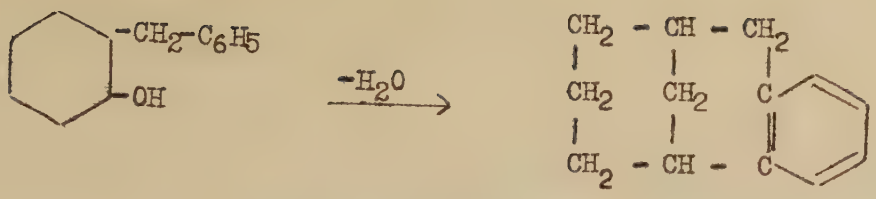
PRODUITS DE LA REACTION

Les carbures tétrahydrofluoréniques que nous avons obtenus sont tous des solides blancs. Le tétrahydro-5.6.7.8 fluorène et surtout les méthyl-tétrahydro-5.6.7.8 fluorènes jaunissent rapidement à l'air puis se transforment en produits visqueux, jaunes, à odeur désagréable.

Les diméthyl-tétrahydro-5.6.7.8 fluorènes sont beaucoup plus stables et ne sont pas sensiblement altérés par un séjour à l'air de plusieurs jours.

Tous ces carbures donnent des composés d'addition avec l'acide picrique. Ce sont des solides rouges, peu stables.

La structure des tétrahydrofluorènes que nous avons préparés a été confirmée par leur déshydrogénation en fluorènes qui, pour la plupart, étaient connus. Ce point avait son importance car COOK (I2) a signalé que la cyclodéshydratation du benzyl-2 cyclohexanol ne conduit pas à l'hexahydrofluorène mais au benzo-bicyclononène




Il était donc nécessaire de s'assurer qu'il n'en était pas de même pour la benzylcyclohexanone.

# PARTIE EXPERIMENTALE

## I - MODES OPERATOIRES GENERAUX UTILISES POUR LES CYCLODESHYDRATATIONS DES (ARYLMETHYL)-2 CYCLOHEXANONES

### a) Cyclodéshydratation par le chlorure d'aluminium à 60°-65°

La cétone à cyclodéshydrater est mise en solution dans l'éther de pétrole (60°-70°) puis versée dans un ballon à deux tubulures latérales muni d'un agitateur mécanique , d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant dont l'orifice supérieur est relié à un appareil classique d'absorption et de dosage de l'acide chlorhydrique. On ajoute la quantité adéquate de chlorure d'aluminium technique pulvérisé (3,1 moles d'$AlCl_3$ pour 1 mole de cétone).

L'agitateur est mis en marche et l'on chauffe doucement au bain-marie. Il se forme un complexe liquide brun rouge qui s'émulsionne dans l'éther de pétrole. Dès que la température intérieure du ballon atteint 45°, on commence à observer un dégagement d'acide chlorhydrique. On maintient le mélange réactionnel à l'ébullition jusqu'à ce que cesse la formation d'acide chlorhydrique (environ 4h). Au cours de ce chauffage, la température de la solution éthéro-pétrolique s'élève lentement de 60° à 65°.

On laisse ensuite refroidir. Le complexe aluminique, insoluble dans l'éther de pétrole, se rassemble dans le fond du ballon. Il est hydrolysé par un mélange de glace pilée et d'acide chlorhydrique 2I°B. On décante la couche éthéro-pétrolique. Les eaux-mères sont extraites par une quantité d'éther de pétrole égale à celle qui avait été mélangée précédemment avec la cétone de départ. On réunit les couches organiques , les lave à l'acide chlorhydrique dilué, puis au bicarbonate de soude à 10% et enfin à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre et distille l'éther de pétrole à la colonne Hempel. Le résidu est rectifié sous pression réduite. Cette rectification ne permettant qu'une séparation très grossière , la fraction intéressante contenant le tétrahydrofluorène est dissoute à chaud dans l'alcool éthylique à 95° G.L. ou dans l'alcool méthylique. Le carbure tétrahydrofluorénique précipite de cette solution par refroidissement. Il est essoré sur buchner. On le laisse ensuite sécher à l'air.

b) Cyclodéshydratation par le chlorure d'aluminium à la température ambiante (18°-23°)

On verse dans un flacon de 1 litre refroidi extérieurement par un bain d'eau et de glace , les quantités convenables de chlorure d'aluminium technique pulvérisé et de sulfure de carbone. On y introduit la cétone par petites portions pour éviter un échauffement. On bouche le flacon et le fixe sur une machine à agiter. On l'y laisse le temps convenable. Le contenu du flacon est ensuite hydrolysé puis traité comme précédemment.

Remarque :

Le chlorure d'aluminium que nous avons utilisé était un produit technique à 95%-97% . Pour plus de sureté, nous en avons employé un léger excès: 3 à 4% , c'est-à-dire 3,1 moles par mole de cétone à cyclodéshydrater au lieu de 3 moles.

II - CYCLODESHYDRATATION DE LA BENZYL-2 CYCLOHEXANONE EN TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENE

a) Essai à 60°-65°

| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone | 100 g |
| $AlCl_3$ | 225 g |
| Ether de pétrole (60°-70°) | 450 $cm^3$ |

durée du chauffage à reflux : 4 h

Fraction intéressante contenant le tétrahydrofluorène:

$E_4$ : 109°-135°

Après recristallisation dans l'alcool à 95° G.L., on recueille 21g de tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F= 48° Rendement = 23%

b) Essai à 48°

| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone | 95 g |
| $AlCl_3$ | 215 g |
| Sulfure de carbone | 380 $cm^3$ |

durée du chauffage à reflux : 2h30'

Fraction intéressante contenant le tétrahydrofluorène

$E_{14}$ : 145°- 160°

Après recristallisation dans l'alcool à 95°G.L.; on isole 12,5g de tétrahydrofluorène brut

F: 51°-52 Rendement= 15 %

c) Essais à la température ambiante (18°-24°)

1)

| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone | 45g |
| $AlCl_3$ | 100g |
| Sulfure de carbone | 180cm$^3$ |

durée de la réaction : 76h

Fraction intéressante contenant le tétrahydrofluorène :

$E_{16}$ : 146°-160°

Après recristallisation dans l'alcool à 95°G.L. on recueille 6,3g de tétrahydrofluorène brut.

F : 50° Rendement = 15,5%

2)

| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone | 40g |
| $AlCl_3$ | 90g |
| Sulfure de carbone | 160cm$^3$ |

durée de la réaction: 96h.

Fraction intéressante contenant le tétrahydrofluorène :

$E_{16}$ : 145°-160°

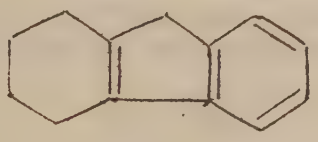
La recristallisation de la fraction précédente permet d'obtenir 6,6g de tétrahydrofluorène brut.

F : 48,5° Rendement= 17,5%

Tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

Le tétrahydrofluorène, purifié par recristallisation dans l'alcool à 95°G.L.; est un solide blanc, jaunissant s'il est abandonné plusieurs jours à l'air.

F : 57°



$C_{13}H_{14}$ (1)

| | trouvé : | calculé: |
|---|---|---|
| C% | 90,56 | 91,72 |
| H% | 8,15 | 8,28 |

Picrate : Préparé avec un rendement de 70%, il fond à 72° après recristallisation dans l'alcool absolu.

(1) Nous avons utilisé pour faire toutes nos analyses, l'appareil de semimicrodosage du carbone et de l'hydrogène de REILHAND et WEINBRENNER.

## III - CYCLODESHYDRATATION DE LA (METHYL-2'BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE EN METHYL-1 TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENE

### a) Essai à 60°-65°

| | |
|---|---|
| (méthyl-2'benzyl)-2 cyclohexanone | 50g |
| AlCl3 | 110g |
| Ether de pétrole -(60°-70°) | 200 cm3 |

durée du chauffage à reflux : 4 h

Fraction intéressante contenant le carbure tétrahydrofluorénique:

$E_{2,5}$ : 113°-123°

Après recristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient 9,4g de méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène.

F : 41° Rendement: 21 %

### b) Essai à température ambiante (18°-23°)

| | |
|---|---|
| (méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone | 20g |
| $AlCl_3$ | 42g |
| Ether de pétrole (60°-70°) | 100cm3 |

durée de la réaction: 96 h

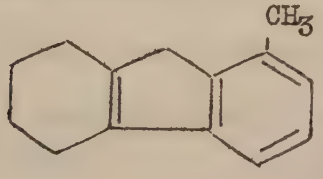
Fraction intéressante contenant le méthyl-1 tétrahydrofluorène:

$E_{15}$ : 160-170°

On recueille,après recristallisation dans l'alcool méthylique,5,9g de méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

F : 38°-40° Rendement : 28,5 %

### c) Méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène




Le méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène, purifié par recristallisation dans l'alcool méthylique,est un solide blanc. Il fond à 45°. Il jaunit au bout de quelques heures à l'air.

| $C_{14}H_{16}$ | Trouvé : | Calculé: |
|---|---|---|
| C% | 90,63 | 91,24 |
| H% | 8,73 | 8,75 |

Picrate: solide rouge F: 70,5° (alcool méthylique)

## IV - CYCLODESHYDRATATION DE LA (METHYL-3' BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE en METHYL-2 TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENE

a) Essai à 60º-65º

| | |
|---|---|
| (méthyl-3'benzyl)-2 cyclohexanone | 50g |
| $AlCl_3$ | 110g |
| Ether de pétrole (60º-70º) | 200 cm3 |

durée du chauffage à reflux : 4h

Fraction intéressante contenant le méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_{3,5}$ : I20º-I40º

On recueille, après recristallisation dans l'alcool méthylique, I4,6g de méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut

F : 46º Rendement : 32 %

b) Essais à température ambiante (18º-23º)

Les trois essais suivants ont été effectués sur les mêmes quantités de réactifs :

| | |
|---|---|
| (méthyl-3'benzyl)-2 cyclohexanone | 20g |
| $AlCl_3$ | 42g |
| Sulfure de carbone | 100 cm3 |

1) durée de la réaction : 96 h

Fraction intéressante contenant le méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_2$ : I06º-II6º

On obtient, après recristallisation dans l'alcool méthylique, 4,5g de méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F : 43º-44º Rendement : 25%

2) durée de la réaction : 24 h

Fraction intéressante contenant le méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_{I2}$ : I50º-I60º

Après recristallisation dans l'alcool méthylique, on recueille 5,9g de méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F : 47º Rendement : 32,5%

3) durée de la réaction : 9h30'

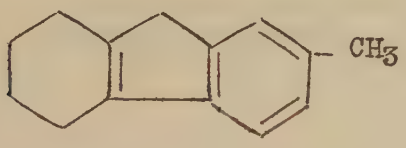
Fraction intéressante contenant le méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

$E_{I2}$ : I50º-I60º

La recristallisation de cette fraction dans l'alcool méthylique permet d'obtenir 3g de méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F : 44º Rendement : I6,4%

Méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène



Le produit brut est purifié par recristallisation dans l'alcool méthylique. C'est un solide blanc fondant à 55º. Abandonné à l'air, il jaunit rapidement

| $C_{I4}$ $H_{I6}$ | trouvé : | calculé: |
|---|---|---|
| C% | 9I,I0 | 9I,24 |
| H% | 8,84 | 8,75 |

Picrate: préparé avec un rendement de 95%, c'est un solide rouge fondant à 74,5º après recristallisation dans l'alcool méthylique.

## V - CYCLODESHYDRATATION DE LA (METHYL-4' BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE EN METHYL-3 TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENE

a) Essai à 60-65º

| | |
|---|---|
| (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone | 50g |
| $AlCl_3$ | 110g |
| Ether de pétrole (60º-70º) | 200cm3 |

durée du chauffage à reflux: 3h45'

Fraction intéressante contenant le méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène :

$E_4$ : I25º-I30º

On recueille, après recristallisation dans l'alcool méthylique, 8,9g de méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène.

F: 38º-39º Rendement: I9,5%

b) Essai à température ambiante (18°-23°)

| | |
|---|---|
| (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone | 20g |
| $AlCl_3$ | 42g |
| Sulfure de carbone | 100cm$^3$ |

Les trois essais qui vont suivre ont tous été effectués sur les même quantités de réactifs.

1) durée de la réaction: 48h

Fraction intéressante contenant le méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_{I2}$ : I54°-I59°

On recueille, après recristallisation dans l'alcool méthylique, 1,2g de méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

F: 33° Rendement : 7%

2) durée de la réaction : 72 h

Fraction intéressante contenant le méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_{II}$ : I50°-I60°

On obtient, après recristallisation dans l'alcool méthylique, 1,4g de méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

F : 33° Rendement : 8%

3) durée de la réaction : 96 h

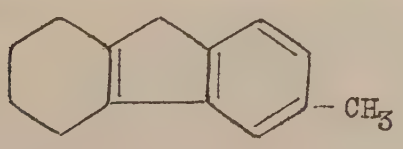
Fraction intéressante contenant le méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_{II}$ : I54-I60°

La recristallisation de la fraction précédente dans l'alcool méthylique permet d'obtenir 2,4g de méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène.

F: 32° Rendement : I3%

Méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène




Recristallisé à deux reprises dans l'alcool méthylique , ce carbure se présente à l'état pur sous forme d'un solide blanc fondant à 45,5°. Il jaunit très rapidement à l'air.

| $C_{14}H_{16}$ | | trouvé: | calculé: |
|---|---|---|---|
| | C% | 90,25 | 91,25 |
| | H% | 8,62 | 8,75 |

Picrate : Ce méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène donne un picrate avec un rendement de 95% . C'est un solide rouge-orangé fondant à 72°-72,5° (recristallisé dans l'alcool absolu).

## VI - CYCLODESHYDRATATION DE LA (DIMETHYL-2'.3'BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE EN DIMETHYL-1.2 TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENE

Essai à 60°-65°

| | |
|---|---|
| (diméthyl-2'.3'benzyl)-2 cyclohexanone | 11,5g |
| $AlCl_3$ | 22g |
| Ether de pétrole (60°-70°) | 60cm3 |

durée du chauffage à reflux: 3h45'

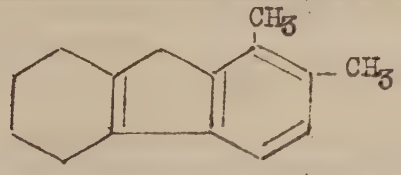
Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_3$ : 135°-150°

On recueille, après recristallisation dans l'alcool méthylique, 4,25g de diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène.

F : 57° Rendement: 42%

diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène




Le diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène pur obtenu à partir du produit brut par recristallisation dans l'alcool méthylique est un solide blanc fondant à 62,5°.

| $C_{15}H_{18}$ | | trouvé : | calculé: |
|---|---|---|---|
| | C% | 89,89 | 90,85 |
| | H% | 9,17 | 9,15 |

Picrate : le picrate dérivant de cet hydrocarbure est un solide rouge qui fond à 71,5° après recristallisation dans l'alcool méthylique. Rendement 83%

## VII - CYCLODESHYDRATATION DE LA (DIMETHYL-2'.4' BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE EN DIMETHYL-1-3 TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENE

a) essai à 60º-65º

| | |
|---|---|
| (diméthyl-2.4'benzyl)-2 cyclohexanone | 25g |
| $AlCl_3$ | 47g |
| Ether de pétrole 60º-70º | 100cm3 |

durée du chauffage à reflux : 4h30'

Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_4$ : 138º-146º

Après recristallisation de cette fraction dans l'alcool éthylique 95º G.L., on obtient 10,5g de diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F : 87º Rendement: 46%

b) essai à température ambiante (13º-23º)

| | |
|---|---|
| (diméthyl-2'.4'benzyl)-2 cyclohexanone | 21,6g |
| $AlCl_3$ | 42g |
| Sulfure de carbone | 100cm3 |

Les essais qui vont suivre, ont tous été effectués sur les quantités de réactifs indiquées plus haut.

1) durée de la réaction: 4h

Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_{II}$ : 170-180º

On obtient, après recristallisation de la fraction intéressante dans l'alcool méthylique, 6,9g de diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F : 85º Rendement : 35%

2) durée de la réaction : 8h

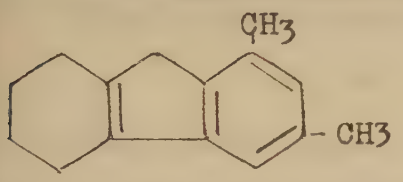
Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène:

$E_{II}$ : 170-180º

On parvient à isoler, après recristallisation de la fraction intéressante dans l'alcool méthylique, 6,9 de diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut

F : 87º Rendement: 35%

diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène




Cet hydrocarbure après purification par recristallisation dans l'alcool éthylique 95°G.L. se présente comme un solide blanc fondant à 90°. Abandonné à l'air, il reste pratiquement inaltéré.

$C_{15}H_{18}$

| | trouvé: | calculé: |
|---|---|---|
| C% | 90,53 | 90,85 |
| H% | 9,11 | 9,15 |

Picrate: solide rouge fondant à 77° après recristallisation dans l'alcool absolu : rendement 84%

VIII- CYCLODESHYDRATATION DE LA (DIMETHYL-2'.5' BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE EN DIMETHYL-1.4 TETRAHYDRO-5.6.7.8. FLUORENE

a) essai à 60°-65°

| | |
|---|---|
| (diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone | 53g |
| Al $Cl_3$ | 100g |
| Ether de pétrole | 225$cm^3$ |

Durée du chauffage à reflux 4 h.
Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.4 tétrahydrofluorène
$E_4$ 136°-46°

On recristallise cette fraction dans l'alcool absolu. On isole ainsi 31,6g de diméthyl-1.4 tétrahydrofluorène .
F:63° Rendement: 65%

b) essais à la température ambiante (18°-23°)

| | |
|---|---|
| (diméthyl-2'.5' benzyl-2 cyclohexanone | 21,6g |
| Chlorure d'aluminium | 42g |
| Sulfure de carbone | 100$cm^3$ |

Les trois essais qui vont suivre ont tous été effectués sur les quantités de réactifs indiquées plus haut.

1) durée 48h

Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène: $E_2$ : 120°-130°

Après recristallisation dans l'alcool méthylique, on recueille 5,9 de diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F: 67° Rendement : 27%

2) durée de la réaction : 10h

Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène : $E_2$ : 115°-130°

On recristallise cette fraction dans l'alcool méthylique et recueille 7,4g de diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut

F: 64° Rendement: 37%

3) durée de la réaction : 4h

Fraction intéressante contenant le diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène: $E_4$ : I33°-I43°

On obtient par recristallisation dans l'alcool méthylique 8,2g de diméthyl -1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène brut.

F: 66°-67° Rendement : 4I,5%

c) Essai de cyclodéshydratation par HBr.

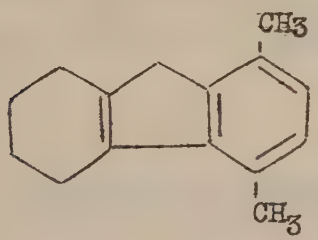
| | |
|---|---|
| (diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone | 21,6g |
| HBr à 48% | 92cm$^3$ |
| Acide acétique glacial | 346cm$^3$ |
| Eau | 24cm$^3$ |

Ces réactifs sont versés dans un ballon de 1 l. à col rodé, muni d'un réfrigérant également rodé. Ils sont chauffés à reflux durant 8 heures. On laisse refroidir et ajoute 1,5 l. d'eau. Le carbure formé est extrait par 400 cm$^3$ d'éther de pétrole (60°-70°). Cette solution éthero-pétrolique est lavée au bicarbonate de sodium à 10% puis à l'eau, enfin séchée sur sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther de pétrole par distillation et rectifie le résidu sous pression réduite.

La fraction intéressante , $E_3$ : I20°-37°, est recristallisée dans l'alcool méthylique. On recueille ainsi 7,5g de diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7. 8.fluorène brut

F: 67° Rendement : 38%

Diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène




Après avoir été purifié par recristallisation dans l'alcool éthylique 95° GL, cet hydrocarbure se présente comme un solide blanc fondant à 70°, ne jaunissant pas à l'air.

| $C_{15}H_{18}$ | trouvé : | calculé: |
|---|---|---|
| C% | 90,19 | 90,85 |
| H% | 9,13 | 9,15 |

Picrate : Le diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène donne un picrate qui se présente, après recristallisation dans l'alcool absolu, sous la forme d'un solide rouge fondant à 88-89°

## IX - ESSAI DE CYCLODESHYDRATATION DE LA (METHOXY-4' BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE

a)

| | |
|---|---|
| (méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone | 22g |
| Al Cl3 | 42g |
| Ether de pétrole 30°-60° | 100cm3 |

Nous avons voulu éviter une action trop brutale du chlorure d'aluminium qui risquait de provoquer la déméthylation de la (méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone. Nous avons ramené la température de la réaction de 60-65° à 35-40°, en substituant à l'éther de pétrole(60°-70°) de l'éther de pétrole (30°-60°)

La durée de la réaction a été portée à 14h30. Nous avons recueilli après les traitements habituels, une substance liquide pesant 10g. $E_{3,5}$ 151°-160° à côté d'une quantité importante de goudron.

Nous avons vérifié que le produit liquide ainsi obtenu n'était autre que la cétone de départ. En effet il ne donne pas de picrate mais fournit une semicarbazone fondant à 213°.

b)

| | |
|---|---|
| (méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone | 22g |
| Al Cl3 | 56g |
| Ether de pétrole (60°-70°) | 120cm3 |

Nous avons procédé selon la technique habituelle, toutefois nous avons utilisé 4,1 moles de chlorure d'aluminium au lieu de 3,1. Il était possible que le groupement méthoxy complexe une molécule de chlorure d'aluminium qui, de ce fait, ne pouvait plus intervenir dans la cyclodéshydratation.

Durée du chauffage à reflux : 4 h.

Nous avons récupéré 8g de la cétone mise en jeu, à côté d'importantes quantités de goudron

## X - ESSAI DE CYCLODESHYDRATATION DE LA METHYL-2 BENZYL-6 CYCLOHEXANONE

| | |
|---|---|
| méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone | 40g |
| Al Cl3 | 83g |
| Ether de pétrole 60°-70° | 180cm3 |

Durée du chauffage : 5h

La rectification finale des produits de réaction nous donne les résultats suivants:

| | | |
|---|---|---|
| pression=I5 mm | 1) I28° - I52° | 0,5g |
| | 2) I52° - I6I° | 2 g |
| | 3) I6I° - I73° | 24 g |
| | 4) I73° - I93° | 3 g |
| | résidu | 7 g |

La substance formant la fraction 3 ne donne pas de picrate mais, par contre, fournit une semicarbazone fondant à I63° (bloc Maquenne). La semicarbazone de la méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone fond à I63°-I64°. Nous avons donc récupéré une partie de la cétone mise en jeu. Il n'y a pas eu cyclisation .

---

# CHAPITRE III

## DESHYDROGENATION DES ALCOYL TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENES

### A - BIBLIOGRAPHIE

Avant d'aborder l'exposé de la dernière phase de notre synthèse des carbures fluoréniques, nous indiquerons très brièvement les principales méthodes qui, jusqu'ici, ont permis d'obtenir ces hydrocarbures. On peut les ranger en trois groupes :

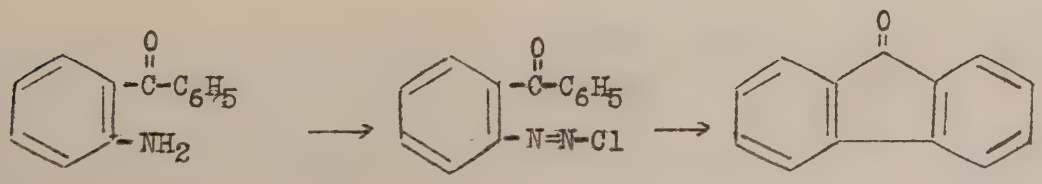
1°) celles qui partent de composés possédant une structure analogue à celle du diphénylméthane.

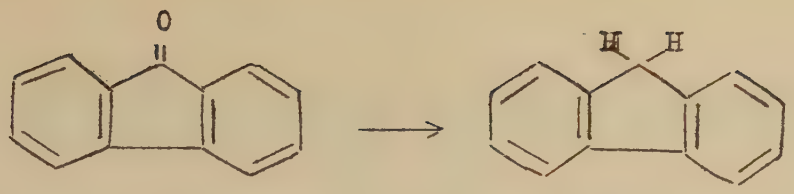
2°) celles qui utilisent comme matière première des dérivés du biphényle

3°) celles qui permettent de synthétiser des hydrocarbures fluoréniques à partir de carbures indéniques.

1°-

a) La méthode la plus connue et la plus utilisée est celle d'ULLMANN. Elle a pour point de départ les amino-2 benzo-phénones. Ces cétones aminées sont diazotées. Les dérivés diazoïques résultants sont décomposés par la chaleur en présence de poudre de cuivre. On obtient ainsi des fluorénones qui peuvent être réduites en fluorènes par différents procédés: chauffage à l'ébullition en présence d'acide iodhydrique et de phosphore, chauffage en tube scellé avec de l'éthylate de soude et de l'hydrate d'hydrazine selon KISHNER, traitement par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique selon la méthode de CLEMMENSEN.





Dans la plupart des cas, la cyclisation des amino-2 benzophénones est aisément réalisée mais par contre, la préparation de ces cétones aminées est souvent laborieuse.

C'est de cette manière que GRAEBE et ULLMANN (51) ont obtenu la fluorénone à partir de l'amino-2 benzophénone.

La méthyl-3 fluorénone a été également préparée par ULLMANN (52) puis par RITCHIE (53) à partir de l'amino-2 méthyl-4' benzophénone. RITCHIE a ensuite réduit cette méthyl-3 fluorénone en méthyl-3 fluorène.

De même, RITCHIE (53) est passé de la méthyl-3' amino-2 benzophénone au méthyl-2 fluorène.

LOTHROP et GOODWIN (54) ont cyclisé la méthyl-2' amino-2 benzophénone en méthyl-1 fluorènone qu'ils ont réduite en méthyl-1 fluorène.

CHARDONNENS et WÜRMLI (55) ont obtenu la diméthyl-1.3 fluorénone à partir de la diméthyl-2'.4' amino-2 benzophénone. La réduction de cette cétone par la méthode de KISHNER leur a fourni le diméthyl-1.3 fluorène.

b) Les chloro-2 benzophénones peuvent également être cyclisées en fluorénones susceptibles d'être réduites en fluorènes. Un brevet de la DOW CHEMICAL C° (56) indique que si l'on chauffe une de ces cétones à 220° dans un autoclave en fer en présence de soude aqueuse et de poudre de cuivre, on obtient la fluorénone correspondante avec un excellent rendement.

C'est ainsi qu'il est possible de passer de la chloro-2 benzophénone à la fluorénone, de la méthyl-4' chloro-2 benzophénone à la méthyl-3 fluorénone.

c) Enfin nous rappellerons que VORLANDER (49) a synthétisé le fluorène à partir du benzène et de l'acide benzilique. Ces deux composés, traités par le chlorure d'aluminium, donnent l'acide fluorène-carboxylique-9 qui est décarboxylé en fluorène par chauffage avec de la chaux sodée. VORLANDER a préparé également le méthyl-3 fluorène à partir de l'acide benzilique et du toluène.

2°-

a) On sait depuis longtemps que les acides diphényl-carboxyliques-2 peuvent être cyclisés en fluorénones susceptibles d'être réduites en fluorénes comme nous l'avons vu plus haut.

FITTIG(57) a pu préparer le fluoréne à partir de la fluorénone obtenue en chauffant l'acide diphényl-carboxylique-2 en présence de CaO.

WEGER et DÖRING(58) ont réalisé la cyclisation du même acide par $SO_4H_2$ concentré. HEILBRON, HEY, et WILKINSON (60) ont étendu ce procédé à plusieurs autres acides de même structure.

ORCHIN (59) a obtenu le méthyl-4 fluorène, en réduisant la méthyl-4 fluorénone qu'il avait préparée par action de l'acide sulfurique sur l'acide méthyl-2'-biphényl carboxylique-2.

b) MASCARELLI et LONGO (61) ont montré que si l'on décomposait par la chaleur le composé diazoïque dérivant de la méthyl-2' amino-2 benzophénone, on recueillait le fluorène.

Ils ont étendu ce procédé à la synthèse de plusieurs autres fluorènes, dont le méthyl-1 fluorène (62), le méthyl-2 fluorène (63), le méthyl-3 fluorène (64). Toutefois, la préparation des méthyl-2' amino-2 benzophénones de départ est extrêmement laborieuse et ce procédé n'a qu'un intérêt théorique.

3°-

ALDER et RICKERT (65) ont préparé des carbures tétrahydro-1.4.10.11 fluoréniques par synthèse diénique à partir de l'indène et d'hydrocarbures érythréniques. Les produits obtenus peuvent être deshydrogénés en carbures fluoréniques. C'est ainsi qu'ALDER et RICKERT sont parvenus au fluorène et au diméthyl-2.3 fluorène

## B - PRINCIPES DE LA DESHYDROGENATION DES ALCOYL-TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENES

La déshydrogénation du tétrahydro-5.6.7.8 fluorène et des alcoyl-tétrahydro-5.6.7.8 fluorènes constitue l'ultime étape de notre synthèse des carbures fluoréniques à partir des (arylméthyl)-2 cyclohexanones. Nous avons réalisé très simplement cette opération en chauffant les hydrocarbures tétrahydrofluoréniques à 200°-250° en présence de fleur de soufre.

Ce procédé n'avait pas encore été utilisé pour déshydrogéner les carbures hydrofluoréniques.

Signalons qu'ALDER et RICKERT (65) ont déshydrogéné le tétrahydro-1.4.10.11 fluorène et le diméthyl-2.3 tétrahydro-1.4.10.11 fluorène par chauffage à 320° en présence de sélénium et que COOK (12) a pu passer de l'hexahydro-1.2.3.4.10.11 fluorène au fluorène par chauffage soit avec du sélénium à 320° soit avec de l'oxyde de platine à 260°.

Nous indiquons dans le tableau ci-dessous les alcoyl-fluorènes que nous avons préparés ainsi que les rendements avec lesquels nous les avons obtenus

Ces hydrocarbures sont tous des solides blancs jaunissant lentement à la lumière

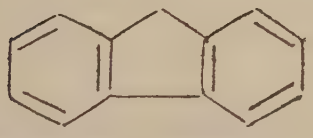
| Nom des hydrocarbures | Rendement |
|---|---|
| Fluorène | 32 % |
| méthyl-1 fluorène | 33 % |
| méthyl-2 fluorène | 33 % |
| méthyl-3 fluorène | 43 % |
| diméthyl-1.2 fluorène | 38 % |
| diméthyl-1.3 fluorène | 47 % |
| diméthyl-1.4 fluorène | 48 % |

# PARTIE EXPERIMENTALE

## PROCEDE GENERAL DE DESHYDROGENATION

On place le carbure tétrahydrofluorénique dans un ballon muni d'une gaine thermométrique et d'un tube à dégagement relié à un barboteur contenant de la soude diluée. On y ajoute la quantité théorique de fleur de soufre, c'est-à-dire 2 moles pour 1 mole d'hydrocarbure. On chauffe ce ballon au bain d'huile. On maintient la température du liquide réactionnel, pendant 2 heures, entre 200°-220°. Il se produit un abondant dégagement d'$H_2S$. On laisse ensuite la température s'élever en une heure de 220° à 250°. Le contenu du ballon est rectifié grossièrement sous pression réduite. La fraction intéressante du distillat est recristallisée dans l'alcool méthylique ou éthylique absolu.

### Fluorène



| | |
|---|---|
| tétrahydro-5.6.7.8 fluorène | 8,5g |
| soufre | 3,2g |

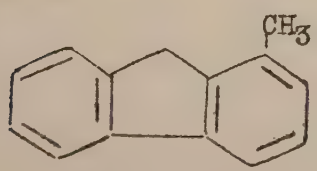
Nous avons obtenu ainsi 3g de fluorène brut fondant à 111° (alcool éthylique)

Rendement 32 %

Recristallisé jusqu'à point de fusion constant, notre produit fond à 113°.

Le mélange du carbure que nous avons préparé et d'un échantillon de fluorène pur fond également à 113°.

### Méthyl-1 fluorène




| | |
|---|---|
| méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène | 7,5g |
| soufre | 2,5g |

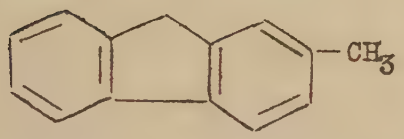
Nous avons recueilli 2,4g de méthyl-1 fluorène brut.

F: 81° (alcool méthylique)
Rendement : 33%

Ce produit, recristallisé dans l'alcool méthylique jusqu'à point de fusion constant, fond à 84,5° (température corrigée).

PINK (66) indique 85°.

Méthyl-2 fluorène



Méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène 7,3g
soufre 2,5g

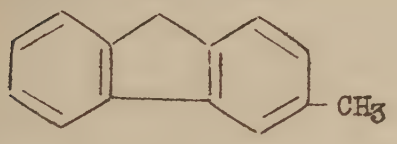
Nous sommes parvenus ainsi à 2,4g de méthyl-2 fluorène brut.

F: 101°-102° (alcool méthylique)
Rendement 33%

Ce produit, recristallisé dans l'alcool méthylique jusqu'à point de fusion constant, fond à 103,5° (température corrigée).

MASCARELLI et LONGO (63) ont trouvé pour le même composé.
F:104°-105°

Méthyl-3 fluorène



Méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène 15g
Soufre 5,3g

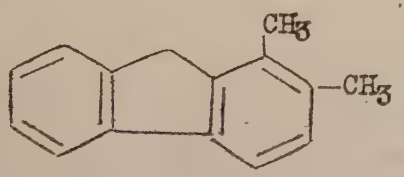
Nous avons obtenu 6,4g de méthyl-3 fluorène brut fondant à 75°-77°(alcool éthylique).

Rendement : 43%

Nous avons recristallisé ce produit dans l'alcool éthylique jusqu'à point de fusion constant.
F: 88,5° (température corrigée)

VORLANDER (49) signale que cet hydrocarbure fond à 88°-89°.

Diméthyl-1.2 fluorène



Diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène 3g
Soufre 1g

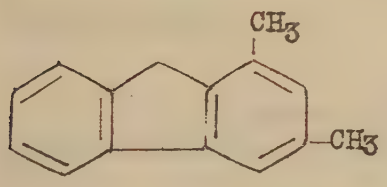
Nous avons recueilli ainsi 1,4g de diméthyl-1.2 fluorène brut

F: 115° (alcool méthylique)
Rendement 38%

Recristallisé jusqu'à point de fusion constant, il fond à 115,5° (alcool méthylique). Ce produit n'était pas encore connu.

| $C_{15}H_{14}$ | trouvé : | calculé: |
|---|---|---|
| C% | 92,63 | 92,74 |
| H% | 7,34 | 7,25 |

## Diméthyl-1.3 fluorène




Diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène 15,5g
soufre 5g

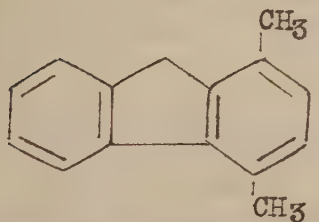
Nous avons obtenu 7,5g de diméthyl-1.3 fluorène brut fondant à 82° (alcool méthylique)

Rendement 47%

Recristallisé dans l'alcool méthylique jusqu'à point de fusion constant, Ce carbure fond à 87°.

CHARDONNENS et WÜRMLI (55) indiquent pour le diméthyl-1.3 fluorène:
F: 87°

## Diméthyl-1.4 fluorène




Diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène 13,3g
soufre 4,3g

Nous avons recueilli 6,3g de diméthyl-1.4 fluorène brut fondant à 81,5°(alcool méthylique)-

Rendement 48%

Recristallisé jusqu'à point de fusion constant, ce composé fond à 82,5°.
Ce diméthyl-1.4 fluorène n'est pas signalé dans la littérature.

| $C_{15}H_{14}$ | trouvé | calculé: |
|---|---|---|
| C% | 92,45 | 92,74 |
| H% | 7,33 | 7,25 |

# CHAPITRE IV

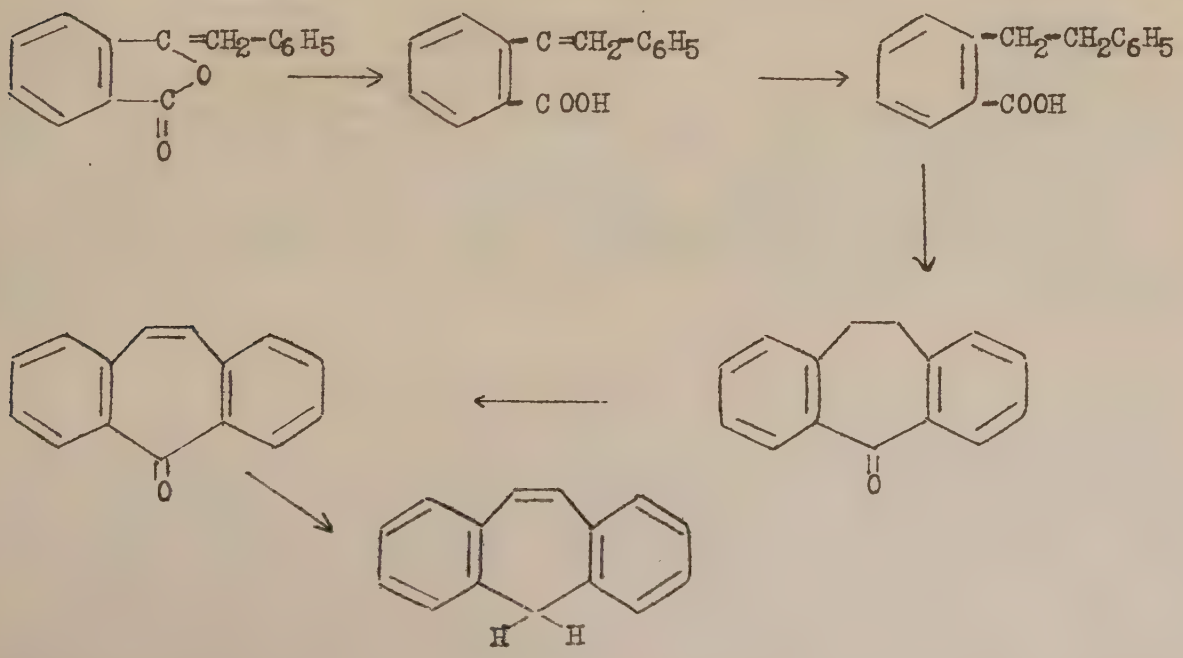
## SYNTHESE DU DIBENZO-2.3-6.7 SUBERENE

### BIBLIOGRAPHIE

Le dibenzo-2.3-6.7 subérène, premier terme d'une série peu connue d'hydrocarbures, n'a été décrit qu'assez récemment par TREIBS et KLINKHAMMER (67).

Ces deux auteurs ont réalisé la synthèse de ce composé à partir du benzalphtalide.

Le benzalphtalide, traité par la poudre de zinc et la potasse aqueuse, est hydrolisé puis réduit en acide o-phénéthylol-benzoïque. Cet acide-alcool est déshydraté par chauffage à 200° avec de la potasse caustique. On obtient de la sorte l'acide o-phénéthényl-benzoïque qui est hydrogéné catalytiquement en acide o-phénéthyl-benzoïque. Le chlorure de cet acide est cyclisé en dibenzo-2.3-6.7 subérone par action du chlorure d'aluminium. Traitée par le brôme, cette cétone donne la bromo-4 dibenzo-2.3-6.7' subérone qui, débromhydratée par simple distillation, conduit à la dibenzo-2.3-6.7 subérènone.



La réduction de cette dibenzo-2.3-6.7 subérènone par la méthode de CLEMMENSEN ne permet pas d'obtenir le dibenzo-2.3-6.7 subérène. Toutefois, TREIBS et KLINKHAMMER (67) ont pu préparer une très faible quantité de cet hydrocarbure de la façon suivante:

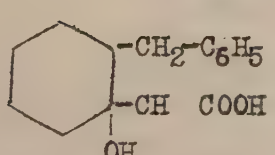
La dibenzo-2.3-6.7 subérènone est chauffée à 290° avec une suspension de poudre de zinc dans un mélange de chlorure de zinc et de chlorure de potassium fondus. Partant de 5g de cétone , TREIBS et KLINKHAMMER ont obtenu 0,2g de dibenzo-2.3-6.7 subérène-4.

Signalons enfin que BERGMAN (65) et COPE (69) ont préparé la dibenzo-2.3-6.7 subérène-4 one par des procédés très voisins de celui qui vient d'être décrit.

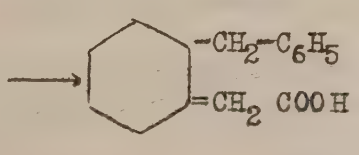
## PRINCIPES DE LA SYNTHESE DU DIBENZO-2.3-6.7 SUBERENE

### A - GENERALITES

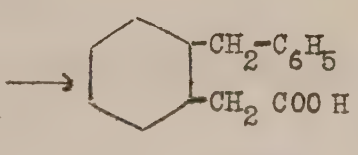
La voie que nous avons empruntée pour parvenir au dibenzo-2.3-6.7 subérène, est tout à fait différente de celle de TREIBS et KLINKHAMMER (67). Partant de la benzyl-2 cyclohexanone , nous sommes passés au benzyl-2 cyclohexyl-éthanoïque. Pour ce faire, nous avons préparé tout d'abord, l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyl-éthanoïque (I) que nous avons déshydraté en benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque (II). Cet acide a été hydrogéné en benzyl-2 cyclohexyl-éthanoïque (III) . Nous avons cyclisé le chlorure de benzyl-2 cyclohexyl-éthanoyle en hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérone-4 (IV). La réduction catalytique de cette cétone nous a donné l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 (V) que nous avons déshydraté en hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène (VI). En déshydrogénant ce carbure, nous avons obtenu finalement le dibenzo-2.3-6.7 subérène (VII).



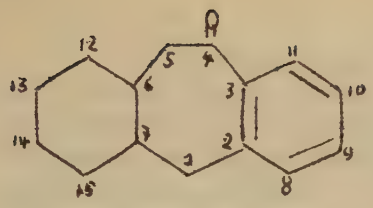

(I)



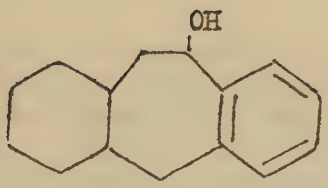

(II)




(III)

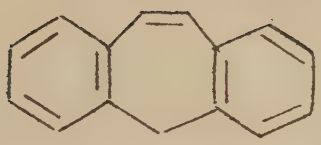


(IV)



(V)

(VI)



(VII)

B - PREPARATION DU BENZYL-2 CYCLOHEXYLETHANOÏQUE

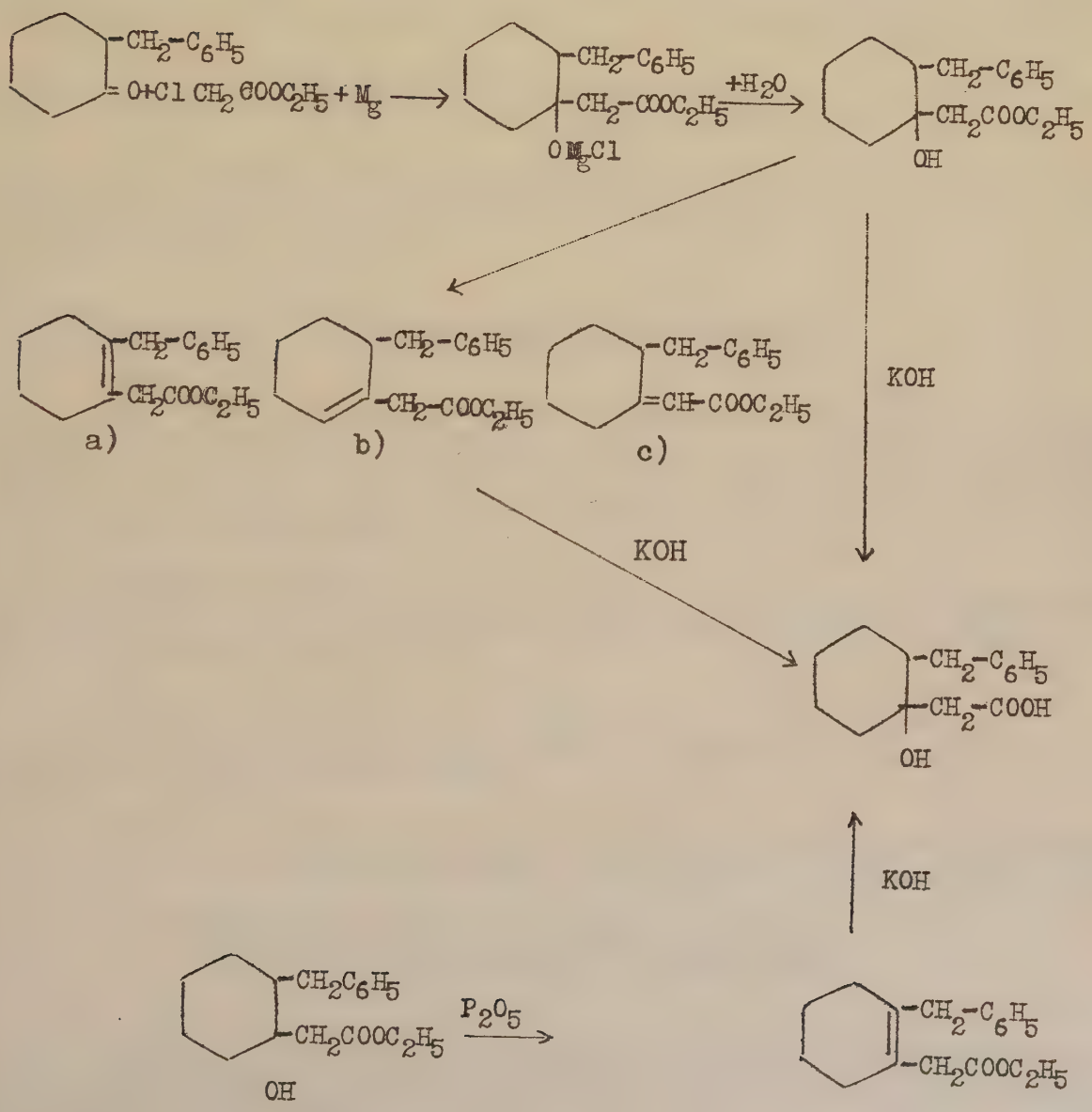
I°) Préparation de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque :

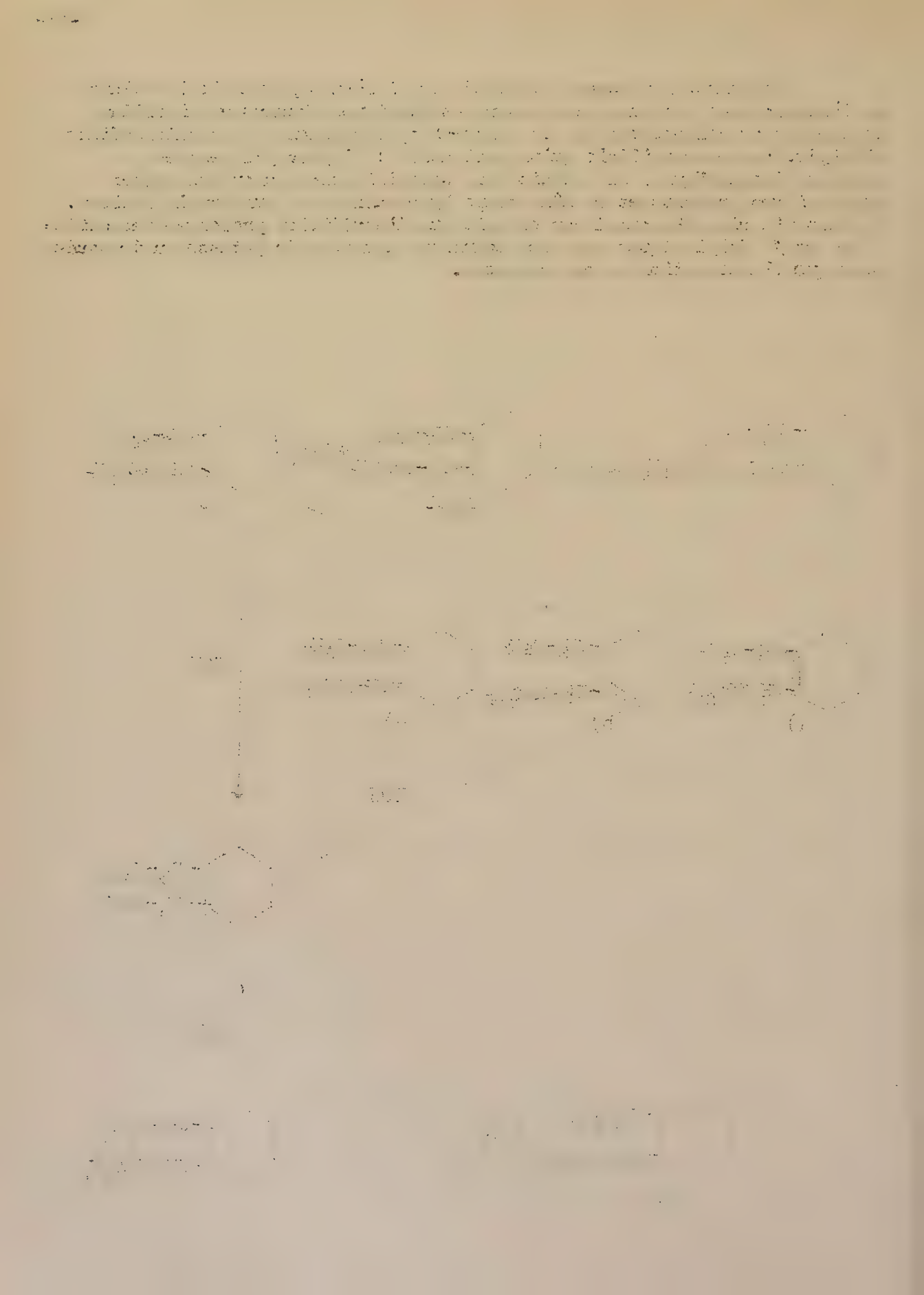
La condensation de la benzyl-2 cyclohexanone avec le chloracétate d'éthyle en présence de magnésium activé, selon la méthode de REFORMATSKY modifiée, aurait dû nous permettre d'obtenir l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle. En fait, ce composé se déshydratant partiellement lorsqu'on le distille, nous avons obtenu à côté de l'ester-alcool attendu, un produit qui pouvait être l'un des trois esters éthyléniques désignés ci-dessous, ou bien encore leur mélange :

a) benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle
b) benzyl-2 cyclohexène-6 éthanoate d'éthyle
c) benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoate d'éthyle

La saponification de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle nous a donné l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque.

En outre, nous avons constaté que si l'on saponifiait le mélange de l'ester-alcool et du ou des esters éthyléniques obtenus en distillant le produit de condensation de la benzyl-2 cyclohexanone et du chloracétate d'éthyle, on ne recueillait qu'un seul acide : l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque . Il y avait donc saponification du ou des esters éthyléniques présents et en même temps hydratation de leur double liaison. Ce fait n'a rien d'anormal car on sait que l'ébullition prolongée des acides $\alpha$ et $\beta$ éthyléniques avec des solutions aqueuses de potasse ou de soude provoque l'hydratation de ces composés.





Néanmoins, il nous a paru nécessaire d'examiner cette réaction avec plus d'attention. Nous avons déshydraté par chauffage en présence de $P_2O_5$ , l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle brut, non distillé. Nous nous sommes assurés que cette déshydratation était complète en mesurant l'indice de saponification de la substance que nous avions recueillie après ce traitement par $P_2O_5$ . Le produit ainsi obtenu, pouvait être soit l'un des trois esters éthyléniques a), b), c) ou bien encore leur mélange . La dernière de ces hypothèses est très peu probable car BERGMAN (70), en déshydratant l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate de méthyle par $P_2O_5$ , n'a obtenu qu'un seul ester éthylénique, dont il n'a pas précisé la constitution . KON (71) signale en outre, que la déshydratation par $P_2O_5$ du cyclohexanol-1 éthanoate d'éthyle fournit surtout le cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle. Il semble donc que dans notre cas, nous nous trouvions en présence d'un ester éthylénique, vraisemblablement le benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle.

La saponification de cet ester par la potasse alcoolique nous a fourni, comme prévu, l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyl-éthanoïque

Ajoutons enfin que nous n'avons pu hydrogéner catalytiquement sur nickel Raney le benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle en benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle.

2°) Préparation du benzyl-2 cyclohexylidène éthanoïque :

WALLACH(72) a montré que la déshydratation de l'hydroxy-1 cyclohexyl-éthanoïque par l'anhydride acétique ne conduisait qu'à l'acide cyclohexylidène-acétique. AUWERS (73) a signalé de son côté que, traité par l'anhydride acétique, l'hydroxy-1 méthyl-2 cyclohexyléthanoïque ne donnait que le méthyl-2' cyclohexylidène-éthanoïque.

SCHWENK et PAPA (74) ont obtenu le méthyl-2' cyclohexylidène-éthanoate d'éthyle par action de l'anhydride acétique sur l'hydroxy-1 méthyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle.

Il nous apparaissait donc possible d'obtenir par ce procédé le benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque.

En fait , la déshydratation de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyl-éthanoate d'éthyle par l'anhydride acétique, nous a donné un mélange formé de:

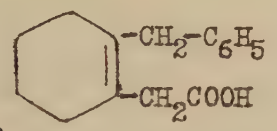
- 93,3% d'un produit IIa fondant à 105°-106°
et de 6,7% d'un autre produit IIb fondant à 156°

Ces deux substances étant solubles dans les solutions aqueuses de soude et de carbonate de sodium, nous en avons déduit que nous nous trouvions en présence de deux acides . Nous avons donc pu en mesurer le poids moléculaire par acidimétrie. Nous avons trouvé :

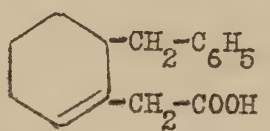
- acide IIa P.M. trouvé 232
- acide IIb P.M. trouvé 232
- benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque P.M. 230

Les acides IIa et IIb, hydrogénés catalytiquement sur nickel Raney, nous ont donné tous deux le même acide saturé: le benzyl-2 cyclohexyléthanoïque. Dans ces deux cas, la quantité d'hydrogène consommée correspondait à 1 mole par mole d'acide éthylénique.

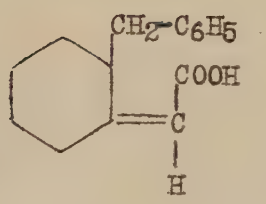
Nous en avons conclu que nous avions affaire à deux acides éthyléniques isomères. Nous avions le choix entre les quatre formes suivantes:



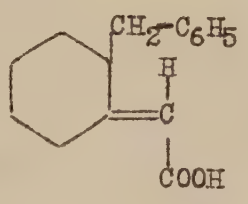

1)




2)




3)




4)

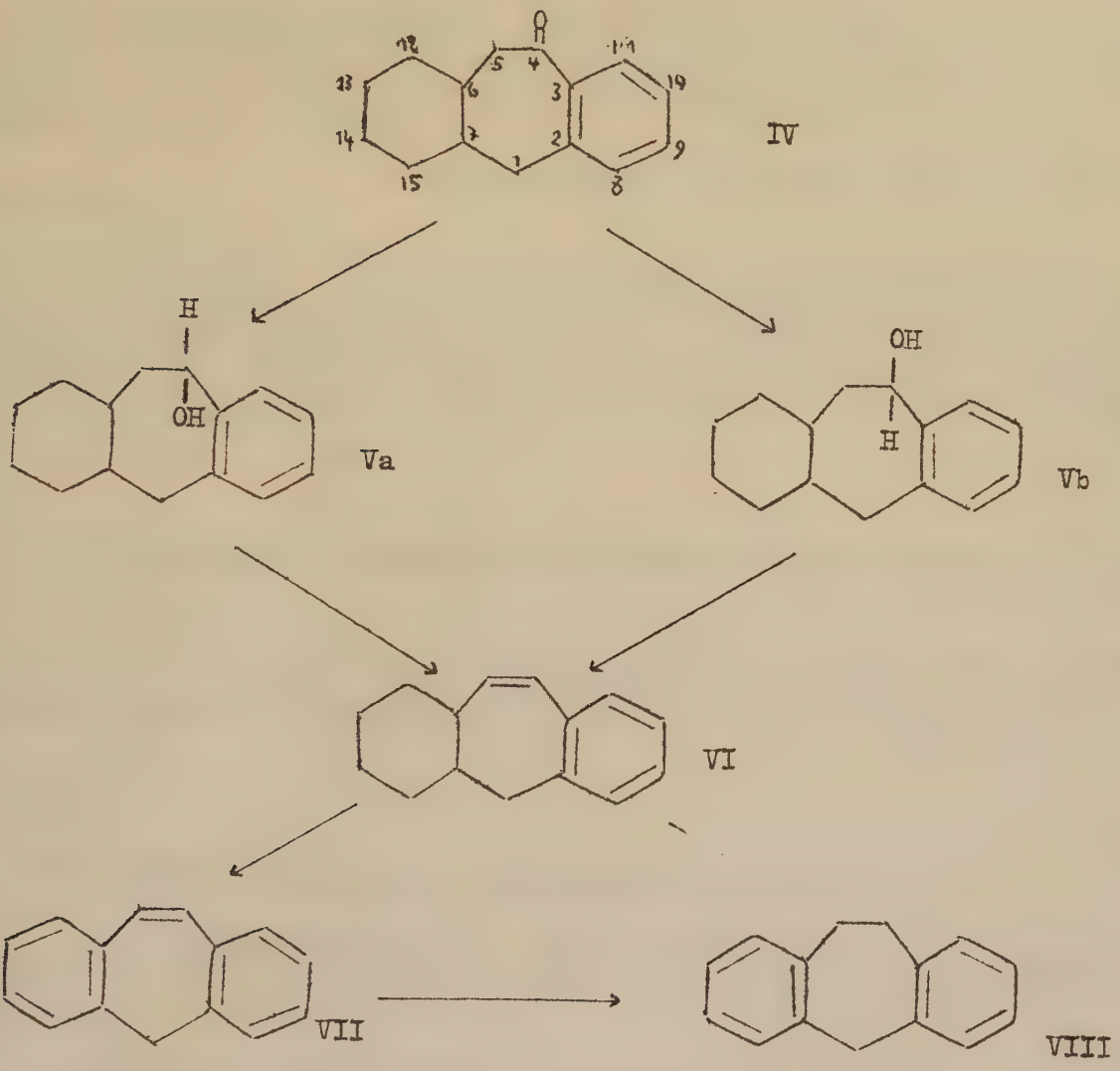
FITTIG (75) a montré que, si l'on fait bouillir quelques minutes un acide $\beta$-éthylénique avec de l'acide sulfurique à 50%, il est transformé en olide. Dans les mêmes conditions, un acide $\alpha$-éthylénique reste inaltéré.

Nous avons donc chauffé à reflux pendant 10 minutes les acides IIa et IIb avec une solution d'acide à 50%. Après ce traitement, nous avons pu récupérer la majeure partie des produits engagés. Les acides IIa et IIb étaient donc tous deux $\alpha$-éthyléniques. En conséquence, il ne pouvait s'agir que de deux formes, isomères géométriques, du benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque (fig.3 et 4).

3°) Préparation du benzyl-2 cyclohexyléthanoïque.

Comme nous venons de le voir, l'hydrogénation catalytique sur nickel Raney des deux formes isomères du benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque nous a permis d'obtenir aisément le benzyl-2 cyclohexyléthanoïque.

C - PREPARATION DU DIBENZO-2.3-6.7 SUBERENE




I°) Préparation de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérone-4 (IV)

Il nous a suffi, pour obtenir cette cétone, de cycliser le chlorure de benzyl-2 cyclohexyléthanoyle par action du chlorure d'aluminium. On forme aisément ce chlorure en traitant le benzyl-2 cyclohexyléthanoïque par le chlorure de thionyle.

2°) Préparation de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 (V)

Nous escomptions que la réduction catalytique sur nickel Raney de la cétone préparée précédemment, nous fournirait l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4. Nous avons obtenu en fait, un mélange en parties égales de deux composés: l'un solide, peu soluble à froid dans l'éther de pétrole, fondant à I23,5- $V_a$

l'autre liquide, très visqueux, soluble dans l'éther de pétrole - $V_b$

La quantité d'hydrogène consommée au cours de cette réduction, a été de 1 mole par mole de cétone engagée. La déshydratation de ces deux composés $V_a$ et $V_b$ ne nous a donné qu'un seul produit : l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène . Nous en avons conclu que nous nous trouvions en présence de deux isomères cyclaniques de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4.

3°) Préparation de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène (VI)

Il nous a suffi pour obtenir ce carbure, de déshydrater par chauffage à I60°, en présence d'acide phosphorique à 60°Bé, le mélange des deux formes isomères de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4

4°) Préparation du dibenzo-2.3-6.7 subérène (VII)

La déshydrogénation, par chauffage à 200°-245° avec de la fleur de soufre, du carbure précédemment préparé, nous a fourni le dibenzo-2.3-6.7 subérène.

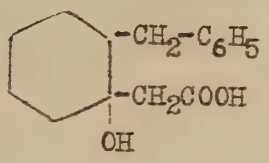
Ce carbure est un solide blanc fondant à I29°. TREIBS et KLINKHAMMER (67) indique I3I°.

Pour confirmer l'identité de notre produit avec celui de TREIBS et KLINKHAMMER, nous l'avons hydrogéné catalytiquement en dibenzo-2.3-6.7 subérane (VIII), composé également préparé par TREIBS et KLINKHAMMER (67). Le produit que nous obtenons, fond à 75°

TREIBS et KLINKHAMMER indiquent pour le dibenzo-2.3-6.7 subérane F: 78°

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Préparation de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque



| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone | 300g |
| Chloracétate d'éthyle | 210g |
| Magnésium | 38,4g |
| Ether anhydre | 840 cm3 |

Dans un ballon de 2 litres à 3 tubulures muni d'un réfrigérant et d'une boule à brome, on introduit la quantité adéquate de magnésium, 240 cm3 d'éther, 100g de benzyl-2 cyclohexanone ainsi que 70g de chloracétate d'éthyle. On porte le mélange réactionnel à l'ébullition. On place alors dans un tube à essai 2 copeaux de magnésium avec 5 cm3 d'éther et 5 gouttes d'iodure de méthyle. Lorsque le magnésium contenu dans ce tube réagit vigoureusement, on le verse rapidement dans le ballon. La réaction est ainsi amorcée; au bout de quelques minutes, le magnésium contenu dans le ballon commence à être attaqué vivement. On arrête le chauffage et ajoute goutte à goutte le reste des réactifs en solution dans 600 cm3 d'éther. Durant cette addition, qui dure 2h30', le mélange réactionnel se maintient de lui-même à l'ébullition. On achève la réaction par un chauffage à reflux de 5h30'. Le complexe magnésien est ensuite hydrolysé par un mélange de glace pilée et HCl 2I°B. La couche éthérée est décantée. Les eaux-mères sont extraites par 400 cm3 d'éther. Les couches organiques sont réunies, lavées avec une solution d'HCL à 5%, de bicarbonate de soude à 10% puis à l'eau. Elles sont ensuite séchées sur sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther par distillation à la colonne Hempel. Le résidu est rectifié sous pression réduite.

La fraction distillant entre I50°-I80° sous une pression de 3mm d'Hg et contenant l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle et son produit de déshydratation, est chauffée trois heures à reflux avec 2,5 litres de potasse à 10%. On laisse refroidir et acidifie par addition d'HCL 2I°B jusqu'à virage au bleu du rouge congo. L'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque précipite huileux.

On l'extrait par 600 cm3 d'éther ordinaire. La couche éthérée est agitée deux fois avec 500 cm3 d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 50 g/l. L'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate de sodium passe en solution aqueuse.

On précipite à nouveau l'acide-alcool en acidifiant par HCl 2I°B jusqu'à virage au bleu du rouge congo. On le laisse cristalliser un jour à la glacière puis on l'essore sur buchner et le lave quatre fois par 100 cm3 d'eau. Après séchage à l'étuve, on obtient 190g d'hydroxy-1 benzyl-2

cyclohexyléthanoïque.

F: 86°-89° Rendement: 48 %

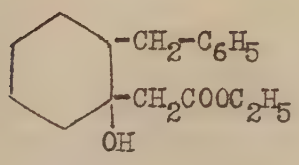
Hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque

Recristallisé jusqu'à point de fusion constant dans un mélange de 5 parties d'éther de pétrole et de 2 parties de benzène, cet acide fond à 94°.

Poids moléculaire trouvé: 249 Calculé: 248

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{20}O_3$ | C% | 72,77 | 72,55 |
| | H% | 8,17 | 8,12 |

Préparation de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle




En distillant avec précaution le produit de condensation de la benzyl-2 cyclohexanone et du chloracétate d'éthyle, nous avons pu isoler: l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle.

$E_3$ = 174°-175°

Hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle

C'est un solide blanc fondant à 41° (température de fusion finissante).

$C_{17}H_{24}O_3$ Indice de saponification: trouvé : 202 Calculé : 203

Saponification de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle

| | |
|---|---|
| Hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle | 4g |
| Potasse aqueuse à 100 g/l | 40 cm3 |

On chauffe à reflux les réactifs durant 3 heures. On laisse refroidir et précipite l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque en acidifiant le liquide réactionnel par HCl 2N°B jusqu'à virage au bleu du rouge congo.

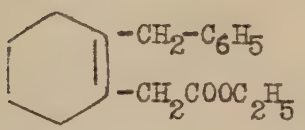
On extrait cet acide-alcool avec 50 cm3 d'éther ordinaire. Cette solution est agitée deux fois avec 50 cm3 de carbonate de sodium à 100g/l. L'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate de sodium passe en solution. On l'en précipite en acidifiant par addition d'HCl 2I°B. Après essorage sur buchner, lavages à l'eau, puis séchage à l'étuve de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque, on en recueille 3,5 g.

F : 89° - 90°  Rendement 97 %

Après recristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène, cet acide-alcool fond à 94°.

Ce produit ne montre pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon de l'acide obtenu par saponification du mélange de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle, et de son produit de déshydratation.

Préparation du benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle :




| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexanone | 53g |
| Magnésium | 6,8g |
| Chloracétate d'éthyle | 38g |
| Ether | I70cm3 |

Le mode opératoire est le même que celui que nous avons indiqué en décrivant la préparation de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque. Toutefois, l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle brut, au lieu d'être distillé, est mis en solution dans 250 cm3 de benzène puis chauffé deux heures à reflux en présence de 40g de $P_2O_5$. La masse réactionnelle est ensuite traitée par 200g de glace pilée. La couche benzénique est décantée, lavée à plusieurs reprises avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et enfin séchée sur sulfate de sodium anhydre. On chasse le benzène par distillation. Le résidu est rectifié sous pression réduite.

On recueille ainsi 26g de benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle.

$E_2$ : I50°-I57°

Benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle

$E_2$ : I56°-I57°  $n_D^{28,5°}$ = I,5235  $d_{4°}^{28,5°}$ = I,0424

$C_{I7}H_{22}O_2$  Indice de saponification : trouvé 2I8
calculé 2I7

Saponification du benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle

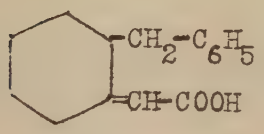
On chauffe à reflux durant 3 heures I9g de benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle avec I50 cm3 d'une solution aqueuse de potasse à 100 g/l. Après les traitements habituels, on obtient 14,7g d'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque.

F: 9I° Rendement: 85%

Ce composé, recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène jusqu'à point de fusion constant, fond à 94°.

$C_{I5}H_{20}O_3$ Poids moléculaire : Trouvé: 250 Calculé: 248

Préparation du benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque :




| | |
|---|---|
| Hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque | I50g |
| Anhydride acétique | 300 cm3 |

Le mélange des réactifs est chauffé à reflux pendant 3h15'. On chasse ensuite l'acide acétique formé et l'anhydride acétique en excès par distillation sous pression réduite. Le résidu est chauffé I heure au bain de sable avec 300 cm3 d'eau. Ce traitement a pour but de détruire les anhydrides mixtes qui auraient pu se former.

On décante la couche aqueuse et reprend le produit brut huileux et très visqueux par 350 cm3 d'éther; la dissolution est totale mais, au bout de quelques minutes, il se forme de fines aiguilles blanches que l'on essore sur buchner. On lave ce précipité par 75 cm3 d'éther ordinaire. Après séchage à l'air, on obtient ainsi 9g d'un solide blanc fondant à I43°-I45° qui, recristallisé dans un mélange de I50 cm3 d'éther de pétrole (60°-70°) et I00 cm3 de benzène fournit 6,5 g de benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (b), fondant à I56° .

On verse le filtrat dans un ballon de 1 litre et chasse l'éther par distillation. On solubilise le résidu visqueux dans 500 cm3 d'éther de pétrole (60°-70°) bouillant. On abandonne ensuite une nuit à la glacière. Il se forme un précipité cristallin que l'on essore sur buchner.
On obtient de la sorte :

- 8Ig de benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (a)

F: I04°-I05°

On concentre une première fois la liqueur-mère en évaporant 200 cm3 d'éther de pétrole. On recueille de la sorte un deuxième jet qui, recristal-

lisé dans l'éther de pétrole (60°-70°), fournit 3g de benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (a).

F: 100°-101°

On évapore encore 200 cm3 de la liqueur-mère et l'on obtient de la même façon que précédemment: 6,5g de benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (a).

Nous avons donc recueilli en tout:

- 90,5g de benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (a)
- 6,5g de benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (b)

Rendement global: 69%

Benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (a)

F: 105°-106° (éther de pétrole : 60°-70°)

$C_{15}H_{18}O_2$ Poids moléculaire : trouvé = 232 Calculé = 230

| | | |
|---|---|---|
| C% | 77,97 | 78,23 |
| H% | 7,83 | 7,87 |

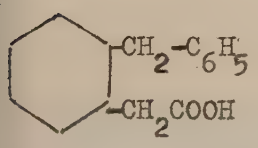
Benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (b) :

F: 156° (éther de pétrole 60°-70° et benzène)

$C_{15}H_{18}O_2$ Poids moléculaire : trouvé = 232 Calculé = 230

Préparation du benzyl-2 cyclohexyléthanoïque

a) Hydrogénation du benzyl-2 cyclohexylidène éthanoïque forme (a)




| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexylidène éthanoïque forme (a) | 77g |
| NaOH en solution aqueuse à 100 g/l | 133 cm3 |
| Eau | 600 cm3 |
| Nickel Raney | 10g |

Le benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoate de sodium en solution aqueuse est hydrogéné catalytiquement en présence de nickel Raney.

L'absorption d'hydrogène s'arrête quand la quantité théorique d'hydrogène est consommée: 7,9 l. à 0° - 760mm. On acidifie la solution aqueuse, préalablement filtrée; l'acide saturé précipite sous une forme huileuse. On l'extrait à l'éther et sèche la solution éthérée ainsi obtenue sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé par distillation et le résidu repris par 80 cm3 d'éther de pétrole (60°-70°) bouillant. On laisse cristalliser à la glacière puis essore sur buchner le précipité de benzyl-2 cyclohexyléthanoïque On recueille ainsi 64g de benzyl-2 cyclohexyléthanoïque. F: 56°-58° . Après avoir concentré la liqueur-mère, on obtient un deuxième jet pesant 4,5g F: 55°.

Rendement : 89%

Benzyl-2 cyclohexyléthanoïque

F: 58,5° (éther de pétrole)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{20}O_2$ | C% | trouvé = 77,67 | Calculé = | 77,54 |
| | H% | 8,68 | | 8,67 |

b) Hydrogénation du benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque forme (b)

| | |
|---|---|
| Benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque forme (b) | 5g |
| NaOH en solution aqueuse à 100 g/l | 8,5 $cm^3$ |
| Eau | 50 $cm^3$ |
| Nickel Raney | 1,5g |

Le mode opératoire est le même que celui indiqué à propos de la forme (a). La quantité théorique d'hydrogène est consommée (0,5 l. à 0°-760mm)

On recueille ainsi 4g de benzyl-2 cyclohexyl-éthanoïque

F: 56°-58° Rendement : 80%

Ce produit ne montre pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon de l'acide obtenu par hydrogénation du benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque, forme (a).

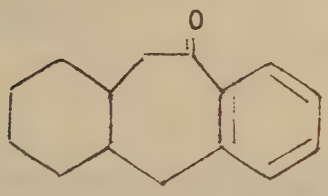
Préparation de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérone-4

a) Préparation du chlorure de benzyl-2 cyclohexyléthanoyle

Dans un ballon de 1 litre muni d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant suivi d'un tube à dégagement relié à l'extérieur, on introduit

62g de benzyl-2 cyclohexyléthanoïque que l'on chauffe au bain-marie à 60°. Par la boule à brome, on fait tomber goute à goutte 32g de $SOCl_2$ fraichement distillé, soit un excès de 20% par rapport à la quantité théorique. Quand l'addition du chlorure de thionyle est terminée, on chauffe au bain-marie bouillant pendant 1h. On distille l'excès de chlorure de thionyle sous pression réduite . Le chlorure de benzyl-2 cyclohexyléthanoyle brut sera utilisé directement, car, par distillation sous vide, il se décompose.

b) cyclisation du chlorure de benzyl-2 cyclohexyléthanoyle



Dans un ballon de 1 litre à 3 tubulures muni d'un dispositif d'agitation mécanique, d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à un appareil d'absorption d'HCl, on place 42g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé et 270 $cm^3$ de sulfure de carbone. La quantité de chlorure d'aluminium utilisée correspond à 1,2 moles pour 1 mole de chlorure d'acide.

Le chlorure de benzyl-2 cyclohexyl-éthanoyle , en solution dans 270 cm3 de sulfure de carbone, est ajouté goutte à goutte à la suspension de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone se trouvant dans le ballon; l'addition terminée , on chauffe 6h à reflux. Après refroidissement, on hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique 2I°B. On lave à l'acide chlorhydrique 5%, à la soude à 3% puis à l'eau. Après séchage, le sulfure de carbone est évaporé et le résidu rectifié sous pression réduite.

On recueille ainsi: 44,5g de la cétone attendue, distillant : $E_2$ I42-I43°

Rendement: 78%

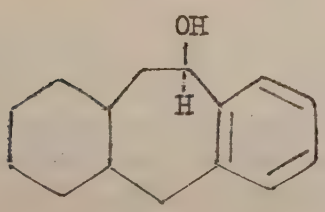
Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérone-4

$E_2$ : I44° $n_D^{26°}$ = I,5630 $d_{4°}^{26°}$ = I,0795

Semicarbazone : F = I92°-I93° (alcool absolu)

$C_{I6}H_{2I}O_0N_3$ N% trouvé = I5,40 calculé = I5,48

Préparation de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4



On hydrogène catalytiquement sur nickel Raney (5g) 44g de la cétone préparée précédemment, mis en solution dans 250 cm3 d'alcool éthylique.

Une fois la quantité théorique d'hydrogène (4,65 l à 0°-760mm) consommée, on filtre la

solution alcoolique pour éliminer le nickel, et chasse l'alcool par distillation. On reprend le résidu par 150 cm3 d'éther de pétrole (60°-70°). On abandonne 2 jours à la glacière. Il se forme un précipité cristallin blanc que l'on essore sur buchner.

On recueille ainsi 18g d'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4, forme (a). F: I05°-I07°.

On évapore le filtrat et rectifie le résidu sous pression réduite. On obtient ainsi 18,5g d'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4, forme (b)

$E_3$ = I54°-I58° Rendement global : 83%

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 forme (a)

C'est un solide blanc.

F: I23,5° (éther de pétrole 60°-70°)

| $C_{15}H_{20}O$ | trouvé : | calculé : |
|---|---|---|
| C% | 82,97 | 83,28 |
| H% | 9,18 | 9,32 |

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 forme (b)

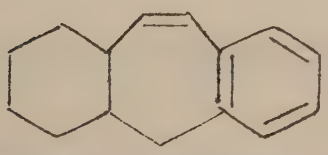
C'est un liquide incolore très visqueux.

$E_3$ : I55°

| $C_{15}H_{20}O$ | trouvé : | calculé : |
|---|---|---|
| C% | 82,67 | 83,28 |
| H% | 9,28 | 9,32 |

Préparation de l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 20g
(mélange brut des formes a et b)
$PO_4H_3$ 60°Bé 10 cm3



On verse dans un ballon de 250 cm3 muni d'un réfrigérant ascendant, 20g de l'alcool à déshydrater et 10 cm3 de $PO_4H_3$ 60°B. Ces réactifs sont chauffés au bain d'huile, durant 2 heures entre I50°-I60°. On laisse refroidir et ajoute 250 cm3 d'éther. On décante la couche organique qui est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium et séchée sur $SO_4Na_2$ anhydre. On chasse l'éther par distillation et rectifie le résidu sous pression réduite.

On recueille 9,3g du carbure attendu.
$E_2$ : II7,5°-I20,5°

Rendement: 5I%

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène

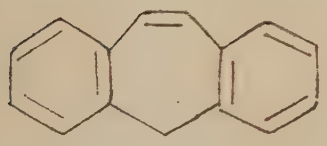
$E_3$ I29,5°-I3I°

$n_D^{23°}$ = I,5808 $d_{4°}^{23°}$ = I,0I7

| $C_{15}H_{18}$ | trouvé: | calculé: |
|---|---|---|
| C% | 89,73 | 90,85 |
| H% | 9,II | 9,I4 |

Préparation du dibenzo-2.3-6.7 subérène

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène 7g
Soufre 3,2g



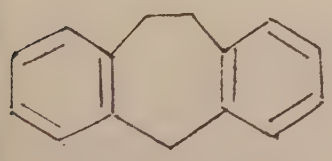
On verse les réactifs dans un ballon de I50cm³, muni d'une gaine thermométrique et d'un tube à dégagement relié à un barboteur contenant une solution de soude. On chauffe ce récipient au bain d'huile, de façon à maintenir le mélange réactionnel durant 2 heures entre I90° et 230°, puis 30 minutes entre 230° et 245°. Le produit ainsi obtenu est rectifié sous pression réduite. La fraction distillant entre I75°-I95° sous 20mm est recristallisée dans l'alcool méthylique.On recueille ainsi : 1,8g du carbure attendu.

F: I26° Rendement 26%

Recristallisé dans l'alcool méthylique jusqu'à point de fusion constant, le dibenzo-2.3-6.7 subérène fond à I29° (température corrigée)

TREIBS et KLINKHAMMER (67) indiquent I3I°

Préparation du dibenzo-2.3-6.7 subérane



0,5g de dibenzo-2.3-6.7 subérène mis en solution alcoolique, sont hydrogénés catalytiquement sur nickel Raney en dibenzo-2.3-6.7 subérane. On obtient de la sorte : 0,4g du carbure attendu.

F: 74° Rendement: 80%

Recristallisé dans l'alcool méthylique, jusqu'à point de fusion constant, le dibenzo-2.3-6.7 subérane fond à :

F: 75° (température corrigée)

TREIBS et KILNKHAMMER (67) indiquent 78° .

---

# CONCLUSIONS GENERALES

## - I -

L'établissement d'une nouvelle méthode de synthèse des carbures fluoréniques à partir des arylméthyl-2 cyclohexanones nous a amenés à étudier la préparation et la cyclodéshydratation de ces cétones et nous a permis de mettre en relief les points suivants :

1° -

a)-On obtient aisément les méthyl et diméthylbenzyl cyclohexanones par alcoylation de la cyclohexanone selon le procédé de HALLER : action d'un méthyl ou diméthyl-chlorométhyl-benzène sur le dérivé sodé de la cyclohexanone.

b)-Il est plus avantageux de préparer la benzyl-2 cyclohexanone en hydrogénant catalytiquement la benzylidène-2 cyclohexanone, cétone obtenue en condensant l'aldéhyde benzoïque et la cyclohexanone.

2°-

a)-Le chlorure d'aluminium s'avère capable de provoquer la cyclodéshydratation des arylméthyl-2 cyclohexanones en carbure tétrahydrofluoréniques.

b)-On doit utiliser 3 moles de chlorure d'aluminium pour cyclodéshydrater 1 mole d'arylméthyl-2 cyclohexanone

c)-En général, on a intérêt à effectuer cette réaction dans l'éther de pétrole (60°-70°) bouillant.

d)-Si l'on excepte le cas de la (méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone et de la (méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone, la présence de substituants méthyles sur le noyau aromatique des (arylméthyl)-2 cyclohexanones favorise leur cyclo-déshydratation.

e)-La présence d'un substituant méthyle situé sur le noyau cyclanique d'une arylméthyl-2 cyclohexanone, en $\alpha$ du groupement cétonique, semble empêcher la cyclodéshydratation (cas de la méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone).

Nous ajouterons enfin que, d'après les travaux de SMITH et PRICHARD et surtout ceux de J. COLONGE et ses collaborateurs, le chlorure

d'aluminium apparait comme l'agent de cyclodéshydratation des cétones β-arylées le plus général et le plus avantageux.

3°-

En déshydrogénant les carbures tétrahydrofluoréniques obtenus à partir des arylméthyl-2 cyclohexanones, nous avons pu préparer sept carbures fluoréniques dont deux n'avaient pas encore été décrits.

Notre procédé de synthèse permet de parvenir aisément à des composés fluoréniques substitués dans des positions qui sont souvent difficilement accessibles par les voies habituelles.

## - II -

1°-

Nous avons pu synthétiser le dibenzo-2.3-6.7 subérène, hydrocarbure découvert récemment, à partir de la benzyl-2 cyclohexanone. Or, comme nous l'avons montré, les (arylméthyl)-2 cyclohexanones étant facilement accessibles, notre méthode de synthèse du dibenzo-2.3-6.7 subérène semble susceptible d'être étendue à l'obtention de dérivés substitués de cet hydrocarbure.

2°-

Au cours de cette synthèse, quelques remarques intéressantes ont été faites sur l'hydratation des acides éthyléniques en milieu alcalin. C'est ainsi que la saponification du benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle par une solution aqueuse de potasse ne fournit que l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque.

3°-

Nous avons constaté également que la déshydratation de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque par l'anhydride acétique donnait deux formes isomères géométriques du benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque.

4°-

La déshydrogénation par le soufre a été appliquée à un dérivé du cycloheptane, l'hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène et s'est montrée capable de conduire au dibenzo-2.3-6.7 cycloheptatriène ou dibenzo-2.3-6.7 subérène.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

# LISTE DES

Noms des composés

## I - HYDROCARBURES ET DERIVES CRISTALLISES

Tetrahydro-5.6.7.8 fluorène

Tetrahydro-5.6.7.8 fluorène , picrate

Méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

Méthyl-1 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène , picrate

Méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

Méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène , picrate

Méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

Méthyl-3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène , picrate

Diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

Diméthyl-1.2 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène , picrate

Diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

Diméthyl-1.3 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène , picrate

Diméthyl-I.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène

Diméthyl-1.4 tétrahydro-5.6.7.8 fluorène , picrate

Diméthyl-1.2 fluorène

Diméthyl-1.4 fluorène

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène

## II - ALCOOLS

Hexahydro-6.7.12.13.14.15.dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 (forme a)

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 (forme b)

## III - CETONES ET DERIVES CRISTALLISES

(METHYL-2' BENZYL)-2 CYCLOHEXANONE

## COMPOSES NOUVEAUX

| Formules | E | F | $n_D^t$ | $D_4^t$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{14}$ | | 57° | | |
| $C_{19}H_{17}O_7N_3$ | | 72° | | |
| $C_{14}H_{16}$ | | 45° | | |
| $C_{20}H_{19}O_7N_3$ | | 70,5° | | |
| $C_{14}H_{16}$ | | 55° | | |
| $C_{20}H_{19}O_7N_3$ | | 74,5° | | |
| $C_{14}H_{16}$ | | 45,5° | | |
| $C_{20}H_{19}O_7N_3$ | | 72,5° | | |
| $C_{15}H_{18}$ | | 62,5° | | |
| $C_{21}H_{21}O_7N_3$ | | 71,5° | | |
| $C_{15}H_{18}$ | | 90° | | |
| $C_{21}H_{21}O_7N_3$ | | 77° | | |
| $C_{15}H_{18}$ | | 70° | | |
| $C_{21}H_{21}O_7N_3$ | | 89° | | |
| $C_{15}H_{14}$ | | 115,5° | | |
| $C_{15}H_{14}$ | | 82,5° | | |
| $C_{15}H_{18}$ | 129,5-31°/3 | | I,5808/23° | I,017/23° |
| $C_{15}H_{20}O$ | | 123,5° | | |
| $C_{15}H_{20}O$ | 155°/3 | | | |
| $C_{14}H_{18}O$ | 130°/3 | | I,5370/21° | I,030/21° |

Noms des composés

(Méthyl-2' benzyl)-2 cyclohexanone, semicarbazone

(Méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone

(Méthyl-3' benzyl)-2 cyclohexanone, semicarbazone

(Méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone

(Méthyl-4' benzyl)-2 cyclohexanone, semicarbazone

(Diméthyl-2'.3' benzyl)-2 cyclohexanone

(Diméthyl-2'.3' benzyl)-2 cyclohexanone, semicarbazone

(Diméthyl-2'.4' benzyl)-2 cyclohexanone

(Diméthyl-2'.4' benzyl)-2 cyclohexanone, semicarbazone

(Diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone

(Diméthyl-2'.5' benzyl)-2 cyclohexanone, semicarbazone

(Méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone

(Méthoxy-4' benzyl)-2 cyclohexanone, semicarbazone

Hexahydro-6.7.12.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérone-4

Hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérone-4 semicarbazone

ACIDES ET ESTERS

Hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyéthanoïque

Hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle

Benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle

Benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque (forme a)

Benzyl-2 cyclohexylidène éthanoïque (forme b)

Benzyl-2 cyclohexyléthanoïque

| Formules | E | F | $n_D^t$ | $D_4^t$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{21}O\ N_3$ | | 184° | | |
| $C_{14}H_{18}O$ | 140°-141,5° | | 1,5310/21,2° | 1,018/21,2° |
| $C_{15}H_{21}O\ N_3$ | | 174° | | |
| $C_{14}H_{18}O$ | 119°/2 | | 1,5315/20° | 1,020/20° |
| $C_{15}H_{21}O\ N_3$ | | 215,5° | | |
| $C_{15}H_{20}O$ | 129°-30°/2 | 33° | 1,5363/21,8° | 1,027/21,8° |
| $C_{16}H_{23}O\ N_3$ | | 219,5° | | |
| $C_{15}H_{20}O$ | 153°/5 | 33° | 1,5345/23° | 1,014/23 |
| $C_{16}H_{23}O\ N_3$ | | /212° | | |
| $C_{15}H_{20}O$ | | 60° | | |
| $C_{16}H_{23}ON_3$ | | 183° | | |
| $C_{14}H_{18}O_2$ | 169°-70°/5 | | 1,5384/22° | 1,0729/22° |
| $C_{15}H_{21}O_2N_3$ | | 213° | | |
| $C_{15}H_{18}O$ | 144°/2 | | 1,5630/26° | 1,0795/26° |
| $C_{16}H_{21}O\ N_3$ | | 192°-3° | | |
| $C_{15}H_{20}O_3$ | | 94° | | |
| $C_{17}H_{24}O_3$ | | 41° | | |
| $C_{17}H_{22}O_2$ | 156° 7°/2 | | 1,5235/28,5° | 1,0425/28,5° |
| $C_{15}H_{18}O_2$ | | 105°6° | | |
| $C_{15}H_{18}O_2$ | | 105°6° | | |
| $C_{15}H_{20}O_2$ | | 58,5° | | |

# INDEX BIBLIOGRAPHIQUE


1) AUWERS et TREPPMAN, Ber. 48 1222 1915
2) POGGI Gaz. Chim. It. 62 678 1932
3) WALLACH Ber. 40 71 1907
4) VORLANDER et KUNTZ Ber. 59 2081 1926
5) POGGI Gaz. Chim. It. 61 405 1931
6) POGGI " 70 269 1940
7) POGGI " 61 423 1931
8) SHELL DEVELOPMENT Cº U.S.P. 2.465. 255 29/3/49
9) VAVON et CONIA C.R. 234 527 1952
10) TIFFENEAU et PORCHER Bul. Soc. Chim. (4) 31 331 1922
11) CORNUBERT Bul. Soc. Chim. (4) 49 1511 1931
12) COOK et HEWET J. Chem. Soc. 1936-62
13) BERGMAN J. Org. Chem. 4 1 1939
14) BAKER et NATHAN J. Chem. Soc. 1935 1840
15) AUWERS et KROLLPFEIFFER Ber. 48 1389 1915
16) KHARASCH J. Am. Chem. Soc. 61 2143 1939
17) L. I. SMITH JAm. Chem. Soc. 62 2639 1940
18) DUPONT de NEMOURS A.G. Brit. 583.634 23/12/46
19) BLANC Bull. Soc. Chim. (4) 33 313 1923
20) SOMMELET C.R. 157 1445 1913
21) REICHSTEIN Helv. Chim. Act. 19 412 1936
22) CORNUBERT ( Bul. Soc. Chim. (4) 53 619 1933
( C.R. 190 308 1930
23) WALLACH Terpen und Campher II ed. p. 418
24) HALLER C.R. 181 82 1925
Bul. Soc. Chim. (4) 39 1638 1926
25) CORNUBERT Bul. Soc. Chim. (4) 49 1381 1931
" (5) 5 514 1938
26) CORNUBERT " (4) 49 1393 1931
27) JOHNSON J. Am. Chem. Soc. 65 1317 1943
28) BRADSHER Chemical Review 48 447 1946
29) BRADSHER et VINGIELLO J. Am. Chem. Soc. 71 1434 1949
30) COLONGE et COLLOMB Bul. Soc. Chim. (5) 18 285 1951
31) MILLER et RHODE Ber. 22 1830 et 23 1887 1890
32) THIELE et RUGGLI Ann. 393 61 1912
33) ROSER Ann. 247 157 1888
34) BOUGAULT C.R. 159 745 1914
35) HORNING et KOO J. Am. Chem. Soc. 73 5826 1951
36) GAULT et FUNKE Bul. Soc. Chim. (4) 41 473 1927
37) COOK J. Chem. Soc. 1935 1321
38) HAWORTH J. Chem. Soc. 1934 1423
39) KOHLER et NYDANS J. Am. Chem. Soc. 54 4667 1932
40) BARSE et KOHLER J. Am. Chem. Soc. 50 2036 1928
41) DUFRAISSE Bul. Soc. Chim. (5) 1 267 1934
42) CONARD J. Am. Chem. Soc. 62 1002 1940
43) SMITH et PRICHARD J. Am. Chem. Soc. 62 771 1940

44) COLONGE et PICHAT — Bul. Soc. Chim (5) I6 I77 I949
" " " (5) I6 42I I949
45) COLONGE et WEINSTEIN — Bul. Soc. Chim (5) I8 96I I95I
46) HALLER et GUYOT — C.R. I44 947 I907
47) COURTOT et OUPEROFF — C.R. I9I 4I6 I930
48) MENTZER, DAT XUONG, MOLHO — Bul. Soc. Chim. (5) I4 885 I947
" " (5) I5 263 I948
49) VORLANDER et PRITZSCHE — Ber. 46 I794 I9I3
50) BERLINER — J. Am. Chem. Soc. 66 533 I944
5I) GRAEBE et ULLMANN — Ber. 27 3483 I894
52) ULLMAN — Ann. 29I I5 I896
Ber 3I I694 I898
53) RITCHIE — J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales 80 33 I946
54) LOTHROP et GOODWIN — J. Am. Chem. Soc. 65 363 I943
55) CHARDONNENS et WÜRMLI — Helv. Chim. Act. 33 I338 I950
56) DOW CHEMICAL Cº — U.S.P. 2.377.75I 5/6/45
57) FITTIG — Ann. I66 376 I873
58) WEGER et DÖRING — Ber. 36 88I I903
59) ORCHIN — J. Am. Chem. Soc. 67 I22 I945
60) HEILBRON — J. Chem. Soc. I938 II3
6I) MASCARELLI — Atti. Congr. naz. Chim. pura applicata 4 503 I933
62) LONGO — Gaz. Chim. Ital. 77 II7 I947
63) MASCARELLI — " 67 8I2 I937
64) MASCARELLI et LONGO — " 68 I2I I938
65) ALDER et RICKERT — Ber. 7I 379 I938
66) PINK — J. Am. Chem. Soc. 68 75I I946
67) TREIBS et KLINKHAMMER — (Ber. 84 67I I95I
(Ber. 83 367 I950
68) BERGMAN — Bul. Soc. Chim. (5) I8,684 I95I
69) COPE et FENTON — J. Ame. Chem. Soc. 73 I677. I95I
70) BERGMAN — J. Org. Chem. 4 I3 I939
7I) KON — J. Chem. Soc. I932 2463
72) WALLACH — Ann. 365 26I I909
73) AUWERS — Ann. 387 236 I9I2
74) SCHWENK et PAPA — J. Am. Chem. Soc. 67 I432 I945
75) FITTIG — Ann. 283 50 I894


-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

# TABLE DES MATIERES


Pages

INTRODUCTION ..... 6

CHAPITRE I

PREPARATION DES ARYLMETHYL-2 CYCLOHEXANONES ..... 7

BIBLIOGRAPHIE ..... 7

PRINCIPES DE LA PREPARATION :

1º) Méthode indirecte ..... 10
2º) Méthode directe ..... 11
3º) Produits de la réaction ..... 14

PARTIE EXPERIMENTALE:

Méthode indirecte : ..... 15
préparation de la benzylidène-2 cyclohexanone ..... 15
" (méthyl-4'benzylidène)-2 cyclohexanone..... 15
" (méthoxy-4'benzylidène)-2 cyclohexanone..... 16
" benzyl-2 cyclohexanone ..... 16
" (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone ..... 17
" (méthoxy-4'benzyl)-2 cyclohexanone ..... 17

Méthode directe :
préparation des méthyl-chlorométhyl-benzènes ..... 18
" des diméthyl-chlorométhyl-benzènes ..... 19
Procédé Général ..... 21
préparation de la benzyl-2 cyclohexanone ..... 21
" (méthyl-2'benzyl)-2 cyclohexanone ..... 22
" (méthyl-3'benzyl)-2 cyclohexanone ..... 22
" (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone ..... 23
" (diméthyl-2'.4'benzyl)-2 cyclohexanone..... 23
" (diméthyl-2'.5'benzyl)-2 cyclohexanone ..... 24
" (diméthyl-2'.3'benzyl)-2 cyclohexanone ..... 25
" méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone ..... 26

CHAPITRE II

CYCLODESHYDRATATION DES ARYLMETHYL-2 CYCLOHEXANONES

BIBLIOGRAPHIE : Cyclodéshydratation des cétones -arylées..... 29
Cyclodéshydratation des cétones -arylées..... 30

Pages

FACTEURS DE LA CYCLODESHYDRATATION

1º) Choix de l'agent de cyclodéshydratation ..... 34
2º) Détermination de la quantité de $AlCl_3$ ..... 36
3º) Température et durée de la réaction ..... 36
4º) Influence des substituants ..... 41

MECANISME DE LA REACTION ..... 43
PRODUITS DE LA REACTION ..... 47

PARTIE EXPERIMENTALE :

I - Procédés généraux ..... 49
II - Cyclodéshydratation de la benzyl-2 cyclohexanone..... 50
III - " (méthyl-2'benzyl)-2 cyclohexanone. 52
IV - " (méthyl-3'benzyl)-2 cyclohexanone. 53
V - " (méthyl-4'benzyl)-2 cyclohexanone. 54
VI - " (diméthyl-2'.3'benzyl)-2 cyclohexanone. 56
VII - " (diméthyl-2'.4'benzyl)-2 cyclohexanone. 57
VIII - " (diméthyl-2'.5'benzyl)-2 cyclohexanone. 58
IX - " (méthoxy-4'benzyl)-2 cyclohexanone. 60
X - méthyl-2 benzyl-6 cyclohexanone. 60

## CHAPITRE III

## DESHYDROGENATION DES ALCOYL-TETRAHYDRO-5.6.7.8 FLUORENES

BIBLIOGRAPHIE ..... 62

PRINCIPES DE LA DESHYDROGENATION ..... 64

PARTIE EXPERIMENTALE :

Procédé général ..... 66
Préparation du fluorène ..... 66
" Méthyl-1 fluorène ..... 66
" Méthyl-2 fluorène ..... 67
" Méthyl-3 fluorène ..... 67
" Diméthyl-1.2 fluorène ..... 67
" Diméthyl-1.3 fluorène ..... 68
" Diméthyl-1.4 fluorène ..... 68

## CHAPITRE IV

## SYNTHESE DU DIBENZO-2.3-6.7 SUBERENE

BIBLIOGRAPHIE ..... 69

Pages

PRINCIPES DE LA SYNTHESE

A)- Généralités ..... 70
B)- préparation du benzyl-2 cyclohexyléthanoïque..... 71
C)- " du dibenzo-2.3-6.7 subérène ..... 75

PARTIE EXPERIMENTALE :

préparation de l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoïque 77
" l'hydroxy-1 benzyl-2 cyclohexyléthanoate d'éthyle. 78
" benzyl-2 cyclohexène-1 éthanoate d'éthyle..... 79
" benzyl-2 cyclohexylidène-éthanoïque ..... 80
" benzyl-2 cyclohexyléthanoïque ..... 81
" hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérone-4 82
" hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérol-4 83
" hexahydro-6.7.12.13.14.15 dibenzo-2.3-6.7 subérène-4 84
" dibenzo-2.3-6.7 subérène..... 85
" dibenzo-2.3-6.7 subérane .... ..... 85

CONCLUSIONS GENERALES ..... 87

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX ..... 88

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE ..... 93

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

---

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYMERISATION DE CERTAINS COMPOSES ETHYLENIQUES EN PRESENCE D'UN SYSTEME REDOX

---

Vu :
les Membres du Jury

M.M. R. PARIS

J. COLONGE

C. MENTZER

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences
de LYON,

R. DOUIN.

Vu et permis d'imprimer
Lyon le 19 Mai 1952

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

. A. ALLIX